

## Mikrothermoanalyse des Systems $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ .

Von  
Adelheid Kofler\*.

Mit 9 Abbildungen.

(Eingelangt am 9. Mai 1955.)

Bei  $\text{KNO}_3$  wurde eine dritte Modifikation neu festgestellt, die sich gegenüber den beiden bekannten Modifikationen enantiotrop verhält und nur ein ganz kleines stabiles Existenzfeld besitzt. Von den widersprechenden Angaben des Schrifttums konnte mikrothermoanalytisch jene Auffassung bestätigt werden, nach der das System  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  lückenlose Mischkristallbildung nach Typus III Roozeboom aufweist. Solidus- und Zerfallskurve mußten korrigiert werden. Die Mischkristalle zeigen beim Schmelzen bzw. Kristallisieren die Erscheinung der periodischen Umlagerung in besonders auffallender Weise, was zum Teil mit dem großen Erstarrungsintervall der Mischkristalle eines weiten Konzentrationsbereiches zusammenhängt.

Über das Zweistoffsystem  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  herrschen im Schrifttum verschiedene Auffassungen. Nach der ältesten Untersuchung<sup>1</sup> liegt ein einfaches Eutektikum vor, später wurde beschränkte Mischbarkeit nach Typus V Roozeboom festgestellt<sup>2</sup> und schließlich lückenlose Mischkristallbildung mit einem Minimum<sup>3-6</sup>. Auch die Untersuchungsergebnisse der Ramanspektren von Mischungen aus  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  enthalten Unstimmigkeiten im Vergleich zu röntgenographischen Befunden<sup>7-9</sup>.

\* Innsbruck, Müllerstraße 14.

<sup>1</sup> H. R. Carveth, J. Physic. Chem. 8, 209 (1898).

<sup>2</sup> D. J. Hissink, Z. physik. Chem. 32, 538 (1900).

<sup>3</sup> M. Amadori, Atti Istit. Veneto 72, 451 (1912/13).

<sup>4</sup> H. V. Briscoe und W. M. Madgin, J. Chem. Soc. London 123, 1608, 2915 (1923).

<sup>5</sup> G. Tammann und A. Ruppelt, Z. anorg. Chem. 197, 76 (1931).

<sup>6</sup> K. Laybourn und W. M. Madgin, J. Chem. Soc. London 1932, 874, 2582.

<sup>7</sup> A. Petrikaln und J. Hochberg, Z. Physik 59, 116 (1928).

<sup>8</sup> W. Gerlach, Münchn. Ber. 1932, 39, Nr. 1.

<sup>9</sup> M. K. Raju, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 150 (1945).

Die vorliegende mikrothermoanalytische Untersuchung des Systems  $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$  wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. *Hüttig* (Graz) durchgeführt.

Bei der mikroskopischen Prüfung der beiden Nitrate zeigte sich zunächst, daß  $\text{KNO}_3$  außer den beiden bekannten, im Schrifttum<sup>10</sup> beschriebenen Modifikationen — und zwar einer rhomboedrischen Hochtemperaturform, die bei  $127^\circ$  enantiotrop in die rhombische Modifikation übergeht — noch eine zweite rhomboedrische Form besitzt, die sich gegenüber den beiden anderen Modifikationen ebenfalls enantiotrop verhält. Die Umwandlungspunkte liegen sehr nahe beisammen:  $u_1 = 128^\circ$ ,  $u_2 = 127^\circ$  und  $u_3 = 126,5^\circ$ . Nach den mikroskopischen Untersuchungen

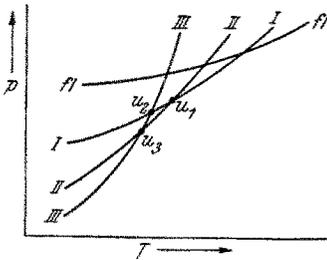


Abb. 1. Schematische Darstellung der Dampfdruckkurven der drei Modifikationen des  $\text{KNO}_3$ .

müssen die Dampfdruckkurven der drei Formen die in Abb. 1 schematisch dargestellte Lage haben. Danach besitzt die zweite rhomboedrische Modifikation nur ein ganz kleines stabiles Existenzgebiet zwischen den Umwandlungsprodukten  $u_3$  und  $u_1$ .

Um sich rasch über das Auftreten und das gegenseitige Verhalten der drei Modifikationen zu orientieren, geht man in folgender Weise vor: Man läßt eine Probe von  $\text{KNO}_3$  zwischen Objektträger und Deckglas am Heitzisch schmelzen und preßt, damit die Schmelzschicht möglichst dünn wird,

das Deckglas fest gegen den Objektträger. Beim Abkühlen bildet sich ein aus großen, polygonal begrenzten Kristalliten bestehendes Aggregat. Für die mikroskopische Beobachtung ist es zweckmäßig, einen dünnen Kristallfilm herzustellen, in dem die parallel zur optischen Achse orientierten Kristalle zwischen gekreuzten Nicols noch lebhafte Interferenzfarben der I. oder II. Ordnung zeigen. Sobald die Temperatur unter  $130^\circ$  sinkt, darf man das Präparat nicht mehr aus den Augen lassen. Die Umwandlung zwischen den beiden rhomboedrischen Formen I und II zeigt sich nämlich meist nur wie ein Schleier, der über das Kristallisat hinzieht. An den dunklen, senkrecht zur optischen Achse orientierten Kristallen kann die Umwandlung leicht der Beobachtung entgehen, während sie sich an parallel zur optischen Achse liegenden Kristallen durch eine plötzliche Erhöhung der Interferenzfarbe zu erkennen gibt. An größeren Kristalliten beobachtet man dabei häufig eine Zerteilung in Lamellen. An senkrecht zur optischen Achse orientierten Kristallen kann man, bei raschem Übertragen eines erhitzten Präparats auf ein Konoskop, die Umwandlung an der ruckartigen Verschiebung der Interferenzringe nach innen erkennen.

Die Art des Umwandlungsvorganges legt die Vermutung nahe, daß es sich um ein „Umklappen“ handelt. Die einzelnen Kristallite scheinen sich bei der Umwandlung nicht zu ändern, auch an den Korngrenzen erfolgen nur

<sup>10</sup> *P. Groth*, Chemische Kristallographie, Bd. III, S. 323. Leipzig: Verlag Engelmann. 1921.

geringfügige Änderungen. Daß aber bei der Umwandlung nicht vollkommen einheitliche Kristalle entstehen, wie es bei der ersten Umwandlung eines aus der Schmelze erhaltenen Kristallisates den Anschein hat, geht aus dem Umstand hervor, daß nach mehrmaligem, durch wiederholtes Erwärmen und Abkühlen bewirktem Umwandeln die ursprünglich vollkommen einheitlich erscheinenden Interferenzfarben wolkige Veränderungen aufweisen. Auch erfolgt die Umwandlung dann meist nicht mehr wie ein Umklappen, sondern sie schreitet in einer Umwandlungsfront wie eine gewöhnliche Umwandlung fort. Die Umwandlung in die rhomboedrische Form II läßt sich nur bis etwa 10%  $\text{NaNO}_3$ -Gehalt beobachten. An der Mischkristallbildung zwischen  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  ist daher nur die rhomboedrische Form I beteiligt und nicht die bei Raumtemperatur gemessene Form II.

Die dritte, das ist die rhombische, bei Raumtemperatur beständige Modifikation entsteht in solchen aus der Schmelze erhaltenen Kristallisaten häufig erst nach längerem Liegen bei Raumtemperatur. Man kann aber die Bildung dieser Form sofort erreichen, wenn man eine Spur Wasser an den Rand des Deckglases bringt, meist genügt ein Anhauchen des Präparates. Unter der Wirkung des an der Salzschieht kondensierten Flüssigkeitsfilms schreitet die Umwandlung auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Modifikationen verhältnismäßig rasch fort.

Bei der unter Einwirkung von Feuchtigkeit vor sich gehenden Umwandlung entstehen faserige Aggregate, die später in kleine Körnchen zerfallen, ein Verhalten, auf das schon *Tammann* und *Ruppelt*<sup>5</sup> hingewiesen haben. Legt man ein Präparat, in dem die rhombische Form noch im Wachsen begriffen ist, auf den warmen Heiztisch bei etwa 80°, so rekristallisiert das faserige Kristallinat sofort zu polygonal begrenzten Kristalliten, die aber die Wachstumsfront nicht ganz erreichen, so daß der Vorgang wie eine polymorphe Umwandlung aussieht. Es ist aber nicht möglich, eine Verschiedenheit der primären und der rekristallisierten Phase festzustellen.

Erwärmt man ein teilweise in die rhombische Tieftemperaturform umgewandeltes Präparat am Heiztisch, so läßt sich nur die Umwandlung in die rhomboedrische Form I bei 127° erkennen, die dem Punkt  $u_2$  der Abb. 1 entspricht. Die Umwandlung der rhombischen Modifikation in die rhomboedrische Form II, die bei  $u_3$  erfolgen sollte, bleibt beim Erwärmen aus. Hat man ein Präparat vor sich, das schon einmal vollständig in die rhombische Modifikation umgewandelt war, und das dann durch Erwärmen auf etwa 135° wieder in der rhomboedrischen Form I vorliegt, so kann man bei neuerlichem Abkühlen am Heiztisch häufig beide Umwandlungen nacheinander ablaufen sehen. Die erste, entsprechend der Umwandlung der einen rhomboedrischen Form (I) in die andere (II), geht meist mit geringen Änderungen der Korngrenzen vor sich, während die zweite Umwandlung in die rhombische Tieftemperaturform (III) die Bildung eines ganz neuen Gefüges, bestehend aus großen dunklen, flächenhaften Kristallen und langen bunten Stengeln, mit sich bringt.

*Jänecke*<sup>11</sup> hat bei  $\text{KNO}_3$  bereits im Jahre 1915 auf Grund der mit Hilfe eines heizbaren Druckapparates bestimmten Druck-Zeitkurve, die zwei Richtungsänderungen aufweist, auf das Vorhandensein einer dritten Modifikation geschlossen. *Jänecke* gibt als Umwandlungstemperatur 150° an.

<sup>11</sup> *E. Jänecke*, Z. physik. Chem. **90**, 280 (1915).

Auf optischem Wege läßt sich jedoch bei dieser Temperatur keine Umwandlung wahrnehmen. Eine Identität der jetzt gefundenen zweiten rhomboedrischen Modifikation und der von *Jänecke* abgeleiteten könnte nur unter der Voraussetzung angenommen werden, daß der Umwandlungspunkt unter den von *Jänecke* angewendeten Versuchsbedingungen um etwa  $20^\circ$  höher liegt.

Die Mikrothermoanalyse des Systems  $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$  bestätigte die Auffassung einiger früherer Autoren<sup>3-6</sup>, nach der lückenlose Misch-

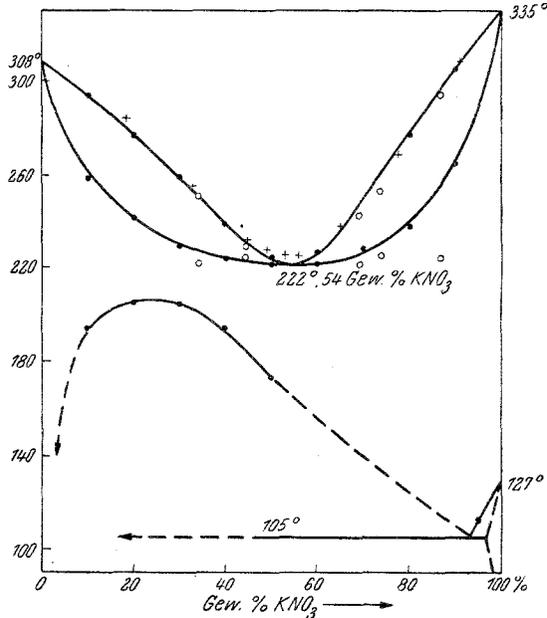


Abb. 2. Schmelzdiagramm  $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ . ● Eigene Meßpunkte; + Punkte nach *Briscoe* und *Madgin*; ○ Punkte nach *Tammann* und *Ruppelt*.

kristallbildung nach Typus III Roozeboom vorliegt (Abb. 2). Die irrümlichen Angaben der anderen Autoren lassen sich zum Teil aus den Schwierigkeiten erklären, die durch das tiefliegende Minimum und den damit im Zusammenhang stehenden verhältnismäßig großen Abstand zwischen Liquidus- und Soliduskurve entstehen, was weiter unten nochmals besprochen werden soll.

Schon das morphologische Verhalten der Kristallite der Mischungen läßt auf das Vorliegen einer lückenlosen Mischbarkeit schließen, was bereits von *Tammann* und *Ruppelt*<sup>5</sup> hervorgehoben wurde, denn alle Kristallisate sind durchaus einheitlich und gleichartig, und lassen keinerlei Anzeichen eines eutektischen Gefüges erkennen. Beim Abschrecken durch Auflegen eines kalten Metallwürfels auf das eben geschmolzene Präparat erhält man Aggregate kleinerer, zum Teil gestreckter, polygonal

begrenzter Kristallite (Abb. 3). Die Kristallite der Mischungen sind bei gleicher Herstellungsweise kleiner als die der reinen Komponenten. Beim Abschrecken der Minimumkonzentration läßt sich insofern ein gradueller Unterschied erkennen, als die dabei entstehenden Kristallite in der Regel größer und weniger gestreckt sind, wobei die Lage senkrecht zur optischen Achse bevorzugt erscheint. Läßt man die Minimumkonzentration aus dem Gleichgewicht erstarren, so erhält man ein Aggregat großer, einheitlicher Kristalle (Abb. 4) ohne Anzeichen eines Eutektikums.

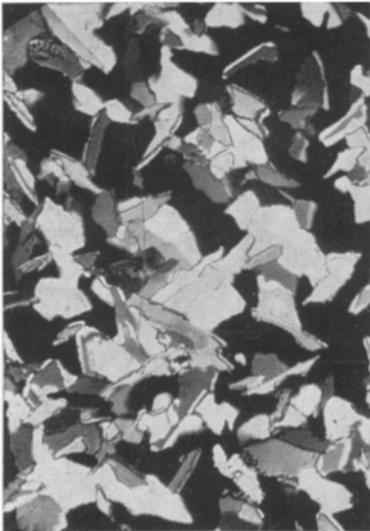


Abb. 3. Kristallisat durch Abschrecken einer 30%  $\text{KNO}_3$  enthaltenden Mischung.

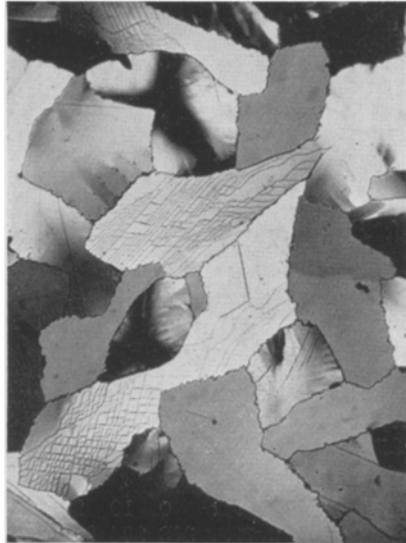


Abb. 4. Kristallisat der Minimumkonzentration aus dem Gleichgewicht.

Die in dem Diagramm der Abb. 2 eingezeichneten Punkte der Liquidus- und Soliduskurve wurden in mikroskopischen Präparaten ermittelt<sup>12</sup>. Die Feststellung der Punkte der Liquiduskurve ist als jeweiliges Ende des Schmelzens ohne besondere Schwierigkeit an Kristallfilmen der Mischungen, die man durch Abschrecken zur Kristallisation gebracht hat, durchzuführen. Die auf diese Weise ermittelte Liquiduskurve stimmt mit denen der früheren Autoren gut überein<sup>2-6</sup>.

Für die Bestimmung der Soliduskurve zeigte sich auch hier, wie bei Mischkristallen verschiedener anderer Stoffe, daß das Abschrecken eines mikroskopischen Präparats in der Regel nicht zu vollkommen homogenen

<sup>12</sup> L. und A. Kofler, Thermo-Mikromethoden zur Kenntnis organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner, und Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie. 1954.

Kristallen führt, sondern daß noch Zonenkristalle gebildet werden. Die Folge davon ist, daß der Schmelzvorgang an den Korngrenzen entsprechend früher einsetzt. In dem vorliegenden Fall kann aber eine sehr gute Homogenisierung der Kristallisate erreicht werden einerseits durch den weiter unten beschriebenen zweimaligen Zerfall der Mischkristalle, andererseits durch die beim Erwärmen am Heiztisch vor sich gehende Rekristallisation. Der an derartigen Kristallen mikroskopisch ermittelte Schmelzbeginn ist eindeutig zu beobachten und jeweils gut reproduzierbar.

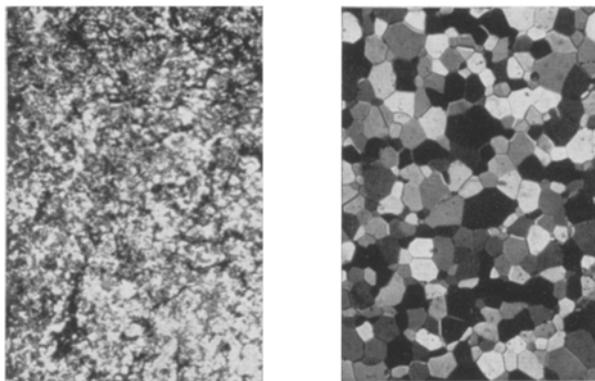


Abb. 5. a) Feinkörniges Aggregat als Ergebnis des Zerfalls der Mischkristalle und der enantiotropen Umwandlung des  $\text{KNO}_3$ ; b) Rekristallisation von a) beim Erwärmen am Heiztisch.

Gew.-% $\text{KNO}_3$ ...	0	10	20	30	40	50	55	60	70	80	90	100
Liquidus.....	308	294	278	260	240	226	222	228,5	249,5	278	305	335
Solidus.....	—	258	242	231	226	223	222	223	229	238	265	—
Zerfall.....	—	195	205	205	195	175	165	—	—	—	—	—

In Abb. 2 sind auch die von *Briscoe* und *Madgin*<sup>4</sup> ermittelten Liquiduspunkte sowie die von *Tammann* und *Ruppelt*<sup>5</sup> gefundenen Liquidus- und Soliduspunkte eingetragen. Die von den beiden letzten Autoren angegebene Soliduskurve zeigt einen eigenartigen Verlauf, das Mittelstück verläuft fast horizontal, so daß man auch auf eine beschränkte Mischbarkeit, wie sie *Hissink*<sup>2</sup> angegeben hat, schließen könnte. Bei den jetzigen Untersuchungen hat sich jedoch gezeigt, daß dieser annähernd horizontale Verlauf des Mittelstückes nicht den Tatsachen entspricht. Die Ursache ist möglicherweise darin zu suchen, daß die von den beiden Autoren verwendete Abkühlungszeit zu kurz war, um bei dem hier sehr großen Erstarrungsintervall einen vollständigen Ausgleich der Konzentration zu erreichen. Die englischen Autoren *Briscoe* und *Madgin*<sup>4</sup> zeichnen in das von ihnen abgebildete Diagramm eine Soliduskurve ein, die jedoch nur angenommen und nicht experimentell ermittelt wurde.

Die aus der Schmelze gebildeten Mischkristalle sind beim Sinken der Temperatur nicht beständig. *Tammann* und *Ruppelt*<sup>5</sup> geben eine Zerfallskurve an, die bei der mikroskopischen Untersuchung nicht bestätigt werden konnte; das jetzt ermittelte Maximum der Zerfallskurve liegt unsymmetrisch bei  $\text{NaNO}_3$ -reichen Mischkristallen.

Die Punkte der Zerfallskurve wurden an mikroskopischen Präparaten festgestellt. Die Temperaturen des beginnenden Zerfalls beim Absinken der Temperatur zeigten verhältnismäßig große Schwankungen; besser reproduzierbar waren die Temperaturen der beginnenden Rückbildung der Zerfallsherde bei neuerlichem Erwärmen. Die dabei erhaltenen Werte sind in der Abb. 2 eingetragen.

Daß zwischen den  $\text{NaNO}_3$ -reichen und den  $\text{KNO}_3$ -reichen Mischkristallen ein Unterschied in der Beständigkeit besteht, läßt sich am Heiztisch leicht erkennen, wenn man ein aus der Schmelze entstandenes Präparat am Heiztisch abkühlen läßt. Bei den  $\text{NaNO}_3$ -reichen Mischkristallen bilden sich bald nach Absinken der Temperatur unter  $200^\circ$  Zerfallsherde, die sich vermehren und langsam weiterwachsen. Die größte Zerfallsgeschwindigkeit, und zwar auf Grund hoher Keimbildungsgeschwindigkeit, besitzen Mischkristalle zwischen etwa 25 und 35%  $\text{KNO}_3$ -Gehalt. Bei frisch hergestellten Präparaten mit Mischungen oberhalb 60%  $\text{KNO}_3$ -Gehalt tritt beim Abkühlen am Heiztisch bis  $110^\circ$  der Zerfall erst nach einiger Zeit ein, ab 80% kommt der enantiotrope Zerfall in der Regel der ersten Entmischung zuvor. Mit dem Zerfall ist eine weitgehende Entmischung verbunden, die entstehenden Präparate sind feinkörnig.

Eine weitere Entmischung erfolgt bei der enantiotropen Umwandlung des  $\text{KNO}_3$  in die rhombische Tieftemperaturform. Wie schon von *Hissink*<sup>2</sup> sowie von *Tammann* und *Ruppelt*<sup>5</sup> festgestellt wurde, sinkt der Umwandlungspunkt zunächst mit zunehmendem Gehalt an  $\text{NaNO}_3$ . Für Mischungen zwischen 40 und 70%  $\text{KNO}_3$ -Gehalt geben *Tammann* und *Ruppelt* eine Umwandlungstemperatur von etwa  $100^\circ$  an. Bei unserer mikroskopischen Untersuchung wurde  $105^\circ$  gefunden. Der Umwandlungspunkt einer 95 %  $\text{KNO}_3$  enthaltenden Mischung liegt bei  $112^\circ$ . Die enantiotrope Umwandlung ist mit einer neuerlichen Verminderung der



Abb. 6. Produkt der nach Schmelzbeginn erfolgten Umlagerung eines Präparats der Abb. 3 oder 5.

Mischbarkeit und mit einer weiteren Kornverkleinerung verbunden. Kristallisate mit 5% Zusatz an der anderen Komponente zeigen bei längerem Liegen bei Raumtemperatur noch Entmischung; bei 2% Zusatz tritt auch nach 14 Tagen keine erkennbare Entmischung ein.

Beim Erwärmen der durch den Zerfall feinkörnig gewordenen Präparate (Abb. 5a) am Heiztisch tritt allmählich durch Rekristallisation eine Kornvergrößerung ein (Abb. 5b). Die Fähigkeit der Mischungen zu rekristallisieren, wurde bereits von *Tammann* und *Ruppelt*<sup>5</sup> als Beweis für die bei höherer Temperatur vorhandene Mischkristallnatur erstarrter Schmelzen angesehen, da eine Rekristallisation bei eutektischen Kristallisaten nicht vorkommt.

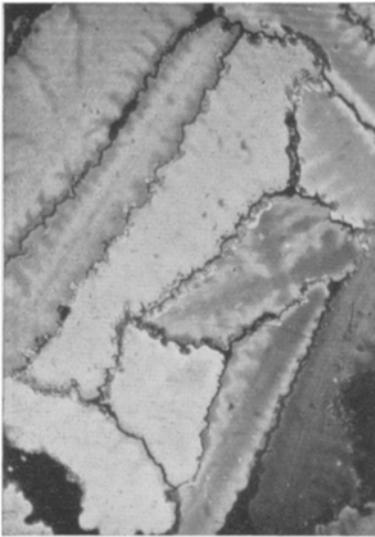


Abb. 7. Zonenkristalle bei der Kristallisation einer 25%igen  $\text{KNO}_3$ -Mischung aus dem Gleichgewicht.

Auch bezüglich der Rekristallisation ist ein Unterschied zwischen den  $\text{NaNO}_3$ -reichen und den  $\text{KNO}_3$ -reichen Mischungen zu erkennen. Letztere rekristallisieren wesentlich leichter und schon bei tieferen Temperaturen als die  $\text{NaNO}_3$ -reichen Mischkristalle. Vergleicht man zwei Mischungen mit annähernd gleichen Schmelzpunkten, und zwar die eine links, die andere rechts vom Minimum, etwa 35% und 70%  $\text{KNO}_3$ -Gehalt, so zeigt letztere bereits beim Erwärmen auf  $160^\circ$  deutlich Rekristallisation, während bei der 35%igen

Mischung die Rekristallisation erst oberhalb  $210^\circ$  merkbar wird. In der Nähe des Schmelzbeginnes sind bei den  $\text{KNO}_3$ -reichen Mischungen die einzelnen Kristallite im allgemeinen wesentlich größer.

Die Eigenheit dieses Systems besteht darin, daß die Mischkristalle beim Schmelzen und Kristallisieren die Erscheinung der *periodischen Umlagerung* in besonders auffallender Weise zeigen<sup>12, 13</sup>. Dies ist darauf zurückzuführen, daß einerseits die Diffusion in der festen Phase bei den untersuchten Nitraten an sich besonders schlecht ist und daß andererseits durch den großen Abstand zwischen Liquidus- und Soliduskurve eine verhältnismäßig große Konzentrationsdifferenz von der Diffusion überwunden werden muß. Daß die Diffusion der Nitrate besonders gering ist, geht aus dem Umstand hervor, daß auch Mischungen mit einem

<sup>13</sup> A. Kofler, Mh. Chem. 86, 301 (1955).

kleinen Erstarrungsintervall — wie z. B. solche mit 50 und 58%  $\text{KNO}_3$ -Gehalt mit einem Schmelzintervall von 3 Graden — die Umlagerungserscheinung schon sehr deutlich erkennen lassen.

Durch die Unmöglichkeit, auf dem Diffusionsweg den notwendigen Konzentrationsausgleich zu bewältigen, stellt sich jeweils während des Schmelzens oder Kristallisierens, einmal in den Kristallen, das andere Mal in der Schmelze, ein Überschreitungszustand ein, der schließlich bei

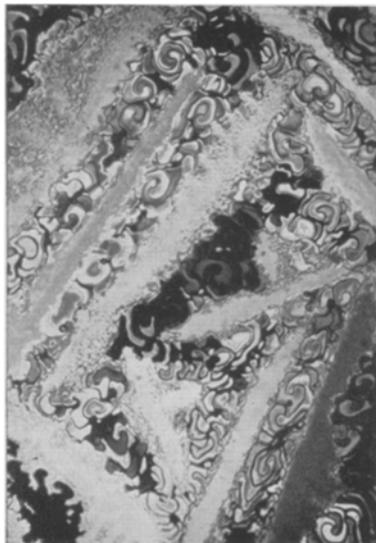


Abb. 8. Bei Schmelzbeginn (Abb. 7) entwickeln sich an den Korngrenzen Doppelspiralen.



Abb. 9. Bei weiter steigender Temperatur vermehren sich die Spiralen (Abb. 8) unter allmählichem Abbau der Zonenkristalle.

Erreichen eines gewissen Grades durch eine Umlagerung, das ist durch Kristallneubildung unter Auflösen der ursprünglichen aufgehoben wird, ein Vorgang, der sich notwendigerweise von Zeit zu Zeit wiederholen muß<sup>13, 14</sup>.

Während bei den Mischkristallen des  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  die Umlagerungsstufen wenigstens zu Beginn der Kristallisation nacheinander zu beobachten sind, gehen beim Schmelzvorgang die einzelnen Stufen gewissermaßen ineinander über. Abb. 6 zeigt den Effekt der Umlagerung an einer 30%  $\text{KNO}_3$  enthaltenden Mischung bei etwa 240°. Das Ergebnis der Umlagerung ist immer analog, gleichgültig, ob man ein abgeschrecktes, noch nicht umgewandeltes Präparat zum Schmelzen bringt, wie Abb. 3, oder ob ein durch den zweimaligen Zerfall feinkörnig gewor-

<sup>14</sup> A. Kofler, Chem. Ber. 85, 447 (1952).

denes und beim Erwärmen rekristallisiertes Präparat (Abb. 5a und 5b) erwärmt wird. Die zum Teil ineinandergewickelten Kristallpakete der Abb. 6 gleichen die beim Steigen der Temperatur sich ändernden Konzentrationsverhältnisse durch zeitweises Wachsen unter Auflösen der Nachbarn wieder aus. Diese Umlagerungen erfolgen nicht an allen Stellen des Präparats gleichzeitig.

Besonders anschaulich sind die Umlagerungsvorgänge an Zonenkristallen, da hier, wegen des Konzentrationsgefälles innerhalb der Mischkristalle, die Umlagerung von der Peripherie der Kristalle her beginnend gegen ihr Zentrum fortschreiten muß. In Abb. 7 ist ein Aggregat von Zonenkristallen dargestellt. Abb. 8 zeigt die nach dem Schmelzbeginn an den Korngrenzen sich entwickelnden Spiralen. In Abb. 9 erkennt man, daß die Spiralen sich vergrößert haben; die ursprünglichen Stengel sind schmaler geworden und der in der linken Hälfte der Abb. 7 befindliche Kristall mit dem kreuzartigen zentralen Teil ist in Abb. 9 bis auf einen kleinen unteren Teil verschwunden. Bei weiterem Erwärmen bleibt kein Teil des ursprünglichen Kristalls erhalten, da diese Kristalle beim Erstarren bereits Umlagerungen durchgemacht haben.

Eigenartigerweise entwickeln sich auch beim Beginn der Rekristallisation der durch Umwandlung feinkörnig gewordenen Aggregate bogenförmige oder spiralartige, ineinandergewickelte Kristallite, die erst bei weiterem Steigen der Temperatur zu polygonal begrenzten Individuen umgelagert werden. Bei einer 60%  $\text{KNO}_3$  enthaltenden Mischung bilden sich derartige Kristallite zwischen 150 bis 160°, also bei einer Temperatur, bei der noch keine flüssige Phase vorhanden ist.

Bringt man Kristalle einer der Komponenten in eine Mischschmelze und erwärmt weiter am Heitzisch, so kann man erkennen, daß der Abbau der Kristalle ebenfalls stufenweise erfolgt. Man sieht an der Oberfläche der Kristalle ein eigenartiges Flimmern, das bei genauerer Beobachtung als ein abwechselndes Ausfallen und Verschwinden einer neuen Kristallschicht zu erkennen ist.