



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

**Vorlesungen über die chemische Gleichgewichtslehre und
ihre Anwendung auf Probleme der Mineralogie,
Petrographie und Geologie**

Marc, Robert

Jena, 1911

Kristallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeit und ihr Einfluß auf die
Struktur des entstehenden Produktes

[urn:nbn:de:hbz:466:1-77915](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-77915)

Modifikation werden. In Tiefengesteinen wird sich daher Enstatit als stabiles Produkt aus der Schmelze abscheiden. In den Ergußgesteinen ist infolge der raschen Abkühlung das Ausbleiben der stabilsten Modifikation ohne weiteres erklärlich.

Die Kristallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeit und ihr Einfluß auf die Struktur des entstehenden Produktes.

Wir haben die Beobachtung gemacht, daß zwischen dem Umwandlungspunkt und dem Schmelzpunkt keinerlei prinzipielle Unterschiede bestehen und diese Beobachtung dahin zusammengefaßt, daß wir den Schmelzpunkt als den Umwandlungspunkt der kristallinen in die amorphe Modifikation bezeichnen.

Wir sagen ausdrücklich amorph und nicht flüssig. Flüssig und fest sind vollständig undefinierte Begriffe. Eine Siegellackstange, die ich zum Schmelzen erhitze, nimmt alle Grade der Festigkeit an, und es ist kaum möglich auszusagen, wann dieselbe als flüssig und wann als fest zu bezeichnen ist. Die Bezeichnungen amorph dagegen und kristallinisch sind scharf definiert. Der Schmelzpunkt ist daher nicht sowohl dadurch charakterisiert, daß bei demselben ein Kristall flüssig, als dadurch, daß er amorph wird.

Tatsächlich kennen wir einen Fall, wo ein Kristall nicht zu einer Flüssigkeit, sondern zu einem zähen Glase schmilzt. Es ist dies nach den Untersuchungen von Day und Shepherd der Tridymit. Umgekehrt kennen wir auch Fälle, wo eine Flüssigkeit bei ihrem Schmelzpunkt nicht zu einem festen Stoff, sondern zu einer kristallinen Flüssigkeit¹⁾ oder zu einem weichen Kristall erstarrt.

Die äußeren Erscheinungen, die wir bei der Kristallisation aus dem Schmelzfluß und bei der Umwandlung polymorpher Modifikationen beobachten, sind entsprechend der Wesensgleichheit der beiden Vorgänge einander durchaus ähnlich.

1) Ob die Interpretation der bekannten trüben Flüssigkeiten von Reinitzer, O. Lehmann u. a. als flüssige Kristalle richtig ist, ist eine immer noch nicht mit Sicherheit entschiedene Frage. Siehe hierüber die neueren Diskussionen zwischen Nernst und O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 71. 355 (1910); Zeitschr. f. Elektrochem. 16. 702 (1910). Die Existenz von weichen Kristallen, denen das Prädikat fest zweifellos nicht zukommt, steht aber außer Frage. Ich erinnere nur an die Kristalle vieler Wachsarten.

Kühlen wir eine Schmelze langsam unter ihren Erstarrungspunkt ab, so beobachten wir, daß an einzelnen Stellen spontan Kristallbildung stattfindet. Diese freiwillig entstehenden Kristalle nennen wir Kristallisationskerne resp. -zentren. Diese letzteren beginnen alsbald nach allen Seiten zu wachsen, bis schließlich die ganze Masse erstarrt ist. Die Kristallabscheidung geht also von relativ wenigen Zentren aus. Eine ganz ähnliche Erscheinung beobachten wir bei der Umwandlung.

Eine Abzählung der bei bestimmter Unterkühlung in der Zeiteinheit gebildeten Kerne ergab nun, daß in unmittelbarer Nähe des Erstarrungspunktes die Zahl derselben stets sehr gering ist, daß diese mit der Entfernung vom Erstarrungspunkt rapide zunimmt, durch ein Maximum geht und bei großer Entfernung vom Schmelzpunkt wieder praktisch gleich Null wird.

Tragen wir die Zahl der Kerne, die in der Zeiteinheit entsteht, in ihrer Abhängigkeit von der Entfernung vom Erstarrungspunkt in ein Koordinatensystem ein, so erhalten wir schematisch die Kurve der Fig. 20 in der *S* den Erstarrungspunkt bedeutet. Je nachdem die Kristallisation in großer oder geringer Entfernung vom Schmelzpunkt erfolgt, werden wir daher verschieden aussehende Produkte erhalten und zwar werden die in der Nähe vom Erstarrungspunkt erhaltenen grobes Gefüge besitzen, während die bei tiefer liegender Temperatur entstandenen feinkörnig sein werden.

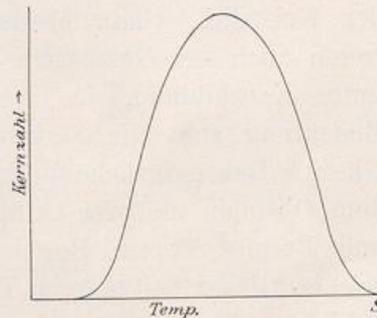


Fig. 20.

Durch rasche Abkühlung kann also die Möglichkeit von Keimbildung und mithin die Umwandlung amorpher Substanzen in kristallinische in vielen Fällen praktisch vollständig verhindert werden.

Aber selbst bei Anwesenheit von Kristallisationszentren können die amorphen Substanzen bei tiefen Temperaturen unter Umständen sich sehr lange unverändert erhalten. Auch für die fortschreitende Kristallisation, das Wachsen der Kerne, gilt nämlich ein ähnliches Gesetz wie für die Entstehung derselben. Auch hier ist die Wachstumsgeschwindigkeit in der Nähe des Schmelzpunktes gering, steigt mit der Entfernung von demselben rasch an, erreicht ein mehr oder weniger flaches Maximum und nimmt dann wieder ab, um bei großer Entfernung vom Erstarrungspunkt praktisch gleich Null zu werden. Diesen beiden Umständen verdanken wir die Tatsache, daß viele amorphe

Stoffe bei unserer Temperatur so außerordentlich haltbar sind, obwohl sie zweifellos viele hunderte, ja tausende von Graden unter ihrem Erstarrungspunkt sich befinden; ja wir kennen Stoffe, die trotz aller Bemühung bisher nicht kristallinisch erhalten werden konnten.

Tritt Kristallisation ein, so wird, wie man leicht einsieht, das erhaltene Produkt je nach der Entfernung vom Schmelzpunkt stark abweichendes Gefüge besitzen. Ist die Unterkühlung klein, die Geschwindigkeit der Kernbildung gleichfalls noch gering, die Wachstumsgeschwindigkeit aber bereits beträchtlich, so wird das Gefüge grob werden, bei weiterer Unterkühlung dagegen wird ein feinkörniges Gefüge zu erwarten sein. Bei sehr starker Unterkühlung, namentlich in zähen oder starren Schmelzen, kann die Geschwindigkeit der fortschreitenden Kristallisation unter Umständen gleich Null sein, während die spontane noch erhebliche Werte besitzt. Wir erhalten dann die bei der nachträglichen Entglasung vielfach auftretende Erscheinung einer Trübung infolge der spontanen Bildung unzähliger winziger, nicht weiter wachsender Kristalle. Ganz ebenso wie bei den einheitlichen Substanzen treten auch bei Gemischen Unterkühlungserscheinungen, Kristallisation unter Kernbildung, ein. Von technisch und mineralogisch wichtigster Bedeutung sind die Silikate. Ihre erstarrten Schmelzen bilden die Gläser. Das natürliche Vorkommen von glasigen Eruptivgesteinen, z. B. dem Obsidian und der halbglasigen Quarzporphyre, Andesite, Tephrite und Basalte ist ein Beweis für die relativ große Beständigkeit zahlreicher Gläser bei tieferen Temperaturen, selbst bei Gegenwart bereits gebildeter Kristalle.

Natürliche sowie künstliche Gläser vermögen entweder während der Abkühlung oder nachträglich zu kristallisieren. Im ersteren Fall beobachtet man vielfach die erwähnte Zentrenbildung. Solche Zentren sind die in der Glastechnik so wenig beliebten „Steine“.

Fragen wir nun, welches die Gründe dafür sind, daß teilweise chemisch ganz gleich zusammengesetzte Gesteine einmal vollständig kristallinisch erstarrt, ein anderes Mal aber vollständig glasig aufzutreten vermögen, so finden wir hierfür eine Reihe verschiedener Ursachen:

Der wichtigste Grund liegt zweifellos in der verschiedenen Erstarrungsgeschwindigkeit. So finden wir glasige und halbglasige Gesteine lediglich unter den Ergußgesteinen, die also einen wesentlich rascheren Abkühlungsprozeß durchgemacht haben, als die Tiefengesteine, die sämtlich holokristallin sind. Fördernd auf die Kristallisation dürfte bei diesen wohl auch der Druck gewirkt haben, durch den, da ja die

spez. Volumina der kristallinen Stoffe bei den Gesteinen fast durchweg geringer sind als diejenigen der Schmelzen, der Schmelzpunkt stark nach oben verschoben wird.

Wie rasch die Erstarrung mancher Ergußsteine vor sich gegangen ist, das ersehen wir aus den teilweise recht bedeutenden Spannungen,

die bisweilen in solchen Gläsern auftreten, beispielsweise am Marekanit, einem Hyaloliparit aus der Gegend von Ochotsk, der, wie die bekannten

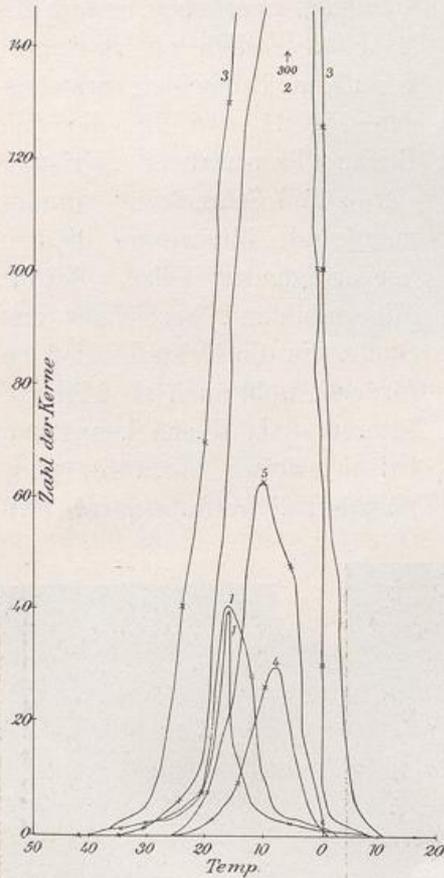


Fig. 21.

Einfluß von Beimengungen auf die Geschwindigkeit der Keimbildung.

- 1 Betol 2mal umkristallisiert
- 2 " + 0,5 % Schmirgel
- 3 " + 0,5 % Bergkristall
- 4 " + 0,5 % Feldspat
- 5 " + 0,5 % Feldspat (geschmolzen).

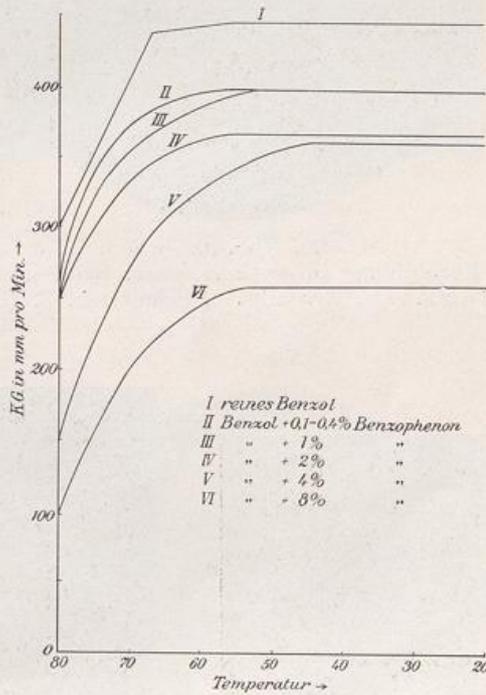


Fig. 22.

Einfluß von Beimengungen auf die Geschwindigkeit der fortschreitenden Kristallisation.

- I reines Benzol
- II Benzol + 0,1-0,4% Benzophenon
- III " + 1% "
- IV " + 2% "
- V " + 4% "
- VI " + 8% "

rasch gekühlten Glastränen bei einem Schlag mit dem Hammer in Staub zerstiebt.

Immerhin ist der Grad der Abkühlungsgeschwindigkeit nicht die einzige Ursache für das Auftreten oder Ausbleiben von Kristallisation. Eine ganz wesentliche Rolle spielen hierbei akzessorische Beimengungen der verschiedensten Art. Es ist auch hier im wesentlichen das Verdienst Tammanns, Klarheit geschaffen zu haben. Tammann konnte zeigen,

daß sowohl die Geschwindigkeit der Zentrenbildung als auch die Geschwindigkeit, mit welcher diese Zentren fortwachsen, in weitgehendstem

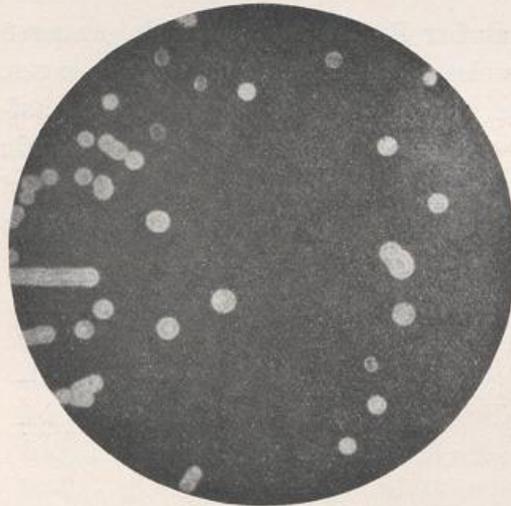


Fig. 23.

Kernbildung in geschmolzenem Beryl nach Tammann, Kristallis. u. Schmelzen, S. 150.

Maße von gewissen Beimengungen abhängig sind und zwar, daß einige derselben die Geschwindigkeit stark zu erhöhen, andere dieselbe wesentlich zu verringern vermögen. Die beiden vorstehenden Fig 21 und 22, die dem Buche Tammanns „Kristallisieren und Schmelzen“ entnommen sind, illustrieren dies in hervorragender Weise. Bei der Mineralbildung bezeichnet man Stoffe, die die Kristallisation befördern, wohl auch als Mineralisatoren. Als solche kennt man beispielsweise: borsäure, phosphorsäure, wolframsäure, fluß-



Fig. 24.

Selenplatten bei langsamer Abkühlung aus der Schmelze kristallisiert.

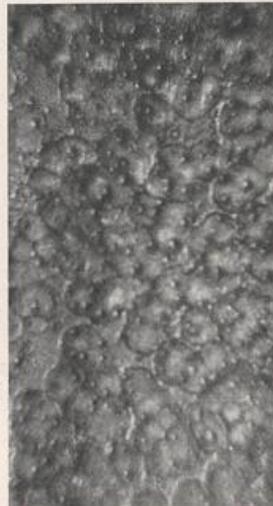


Fig. 25.



Fig. 26.

Platte aus weißem Zinn, zum großen Teil in graues Zinn umgewandelt. Nach Cohen, Zeitschr. f. phys. Ch. 33, 58 (1900).

saure Salze u. a. m. Die Wirkung der Mineralisatoren basiert vielfach auf einer Herabminderung der Viskosität, der Zähigkeit der Schmelzen.

Ebenso wie in dem Magma vorhandene akzessorische Beimengungen auf die Geschwindigkeit der Keimbildung von Einfluß sein können, so können später durch Berührung mit anderen Gesteinen hinzutretende Stoffe die nachträgliche Entglasung bereits erstarrter Gläser wesentlich beschleunigen.

Hierin ist auch wohl der Grund zu suchen für die vielfach beobachtete Tatsache, daß Kristallisationen und Umwandlungen gerne an Stellen beginnen, die mechanische Veränderung, Risse, Spalten und Brüche erlitten haben; hier ist eben infolge der



Fig. 27.
Steinbildungen in einem Glasklotze.

Verletzung die Substanz verunreinigt worden. Die Kristallisation setzt sich dann längs dieser Verletzungsstellen fort.

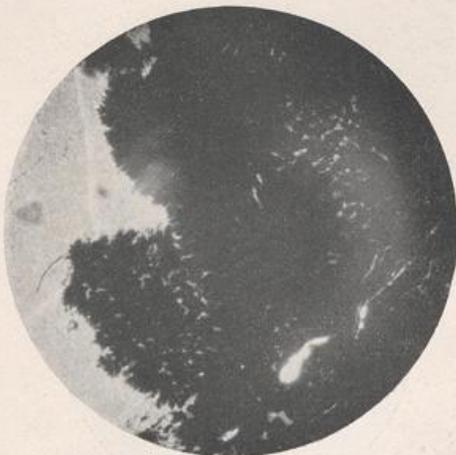


Fig. 28.
Sphärolithische Entglasung in eisenreichem Silikatglas.

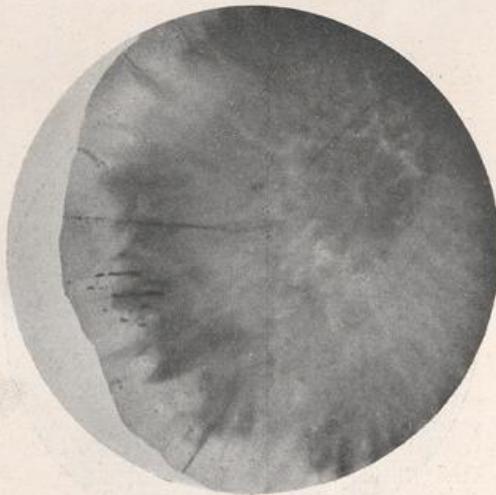


Fig. 29.
Entglasungssphärolith in magnesiahaltigem Silikatglas.

Die nachstehenden Fig. 23 bis 33 sollen das Gesagte näher erläutern: In Fig. 23 sehen wir die Kernbildung in geschmolzenem Betol. Fig. 24 zeigt uns eine vollständig kristallisierte Selenplatte, wie sie durch langsame Abkühlung geschmolzenen Selens erhalten werden kann.

Man sieht deutlich, daß die Kristallisation nur von wenigen Zentren ausgegangen ist, die dann weitergewachsen sind. Fig. 25 zeigt uns denselben Vorgang, jedoch bei größerer Unterkühlung erfolgt; die Anzahl der Kerne, von denen die Kristallisation ausgegangen ist, ist wesentlich



Fig. 30.
Entglasungsformen in kalkhaltigem
Silikatglas.



Fig. 31.
Sphärolithische Entglasung des Liparits.



Fig. 32.
Kristallis. des Liparits längs perlithischer
Bahnen nach Rosenbusch. Elemente der
Gesteinslehre S. 323.



Fig. 33.
Selenplatte. Umwandlung von Selen
A in Selen *B* längs mechanischer
Kratzer. Nach Marc: „Die phys.-
chem. Eigenschaften des met. Selens“.
Hamburg 1907.

größer und es resultiert dadurch eine andere Struktur des kristallisierten Materials. Fig. 26 ist eine Platte von ursprünglich weißem Zinn, das zum größten Teil in graues Zinn sich umgewandelt hat. Die Ähnlichkeit in dem Habitus dieser Umwandlungserscheinung mit der Kristallisationserscheinung ist unverkennbar. In Fig. 27 sehen wir Steinbildung in künstlichem Glase (makroskopisch), in Fig. 28, 29. und 30 ebenso Steinbildung in künstlichen Gläsern im Dünnschliff. Wir erkennen die sphärolitische Ausbildung der Zentren. Solche sphärolitische Entglasung sehen wir in Fig. 31 an einem natürlichen Gestein, dem Liparit. Fig. 32 zeigt uns eine Entglasung des Liparits längs der perlithischen Bahnen, Fig. 33 ein Umwandlungsanalogon dazu; die polierte Platte der A-Modifikation des grauen metallischen Selens wandelt sich in die B-Modifikation um. Die Umwandlung folgt zunächst den mechanischen Kratzern.