Om silikatsmeltelösningar og deres smeltepunktsnedsættelse

J. H. L. Vogt

To cite this article: J. H. L. Vogt (1902) Om silikatsmeltelösningar og deres smeltepunktsnedsættelse, Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar, 24:3, 159-167, DOI: [10.1080/11035890209449947](https://doi.org/10.1080/11035890209449947)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/11035890209449947>

Published online: 06 Jan 2010.

Submit your article to this journal [↗](#)

Article views: 4

View related articles [↗](#)

Om silikatsmeltelösningar og deres smeltepunktsnedsættelse.

AF

J. H. L. VOGT.

Foranlediget ved den høist interessante diskussion, som fandt sted i den geologiske forenings januar-møde d. å., finder jeg mig opfordret til i dette tidsskrift at afstrykke et kort referat af et foredrag om »silikatsmelteløsninger og deres smeltepunktsnedsættelse«, som jeg holdt i Kristiania polytekniske forenings kemikergruppe den 17de febr. d. å. — Referatet gjengives ordlydende efter norsk Teknisk Ugeblad for 20de febr., idet jeg dog her supplerer referatet dels ved nogle anmærkninger paa foden af siden og dels ved et lidet tillæg. — Da den geologiske forenings januar-hefte først ankom hid et par dage, efter at referatet af mit foredrag allerede var trykt, kunde jeg selvfølgelig i mit foredrag ikke tage hensyn til noget af den tankegang, som blev fremholdt i diskussion i den geologiske forenings januar-møde.

Professor J. H. L. VOGT holdt et foredrag om *silikatsmelteløsninger og deres smeltepunktsnedsættelse*. — Foredragsholderen havde under studieophold i Stockholm i begyndelsen og midten af 1880-årene foretaget en omfattende undersøgelse over lovene for mineraldannelse i silikatsmeltemasser (se hans arbejder: Studier over Slagger, Vetensk. Akad. Handlingar 1884; Jernkontorets Annaler, 1885; Archiv f. Mathem. og Naturv. 1888, 89 og 90); omtrent samtidig havde hans lærer ved Bergskolan i Stockholm, prof. R. ÅKERMAN, udført en talrig række bestemmelser af slaggerens totale smeltevarme. Foredragsholderen var allerede i

slutten af 1880-årene begyndt på at samarbejde sine egne resultater over mineraldannelseslovene i smeltemasser med ÅKERMAN'S resultater over de samme silikatsmeltemassers totale smeltevarme; enkelte af de til sammenligning foretagne grafiske oversigter var således udarbejdede allerede i jan. 1889. På grund af mange andre gjøremål havde hans arbejde hermed måttet hvile i noget over 10 år, men var nu gjenoptaget.

— Hans studier havde hovedsagelig været begrænset til silikatsmeltemasser forende Mg, Fe, Mn, Ca, Zn og Al_2 , Fe_2 ; de mineraler, som i disse silikatsmeltemasser (ved vanligt tryk og uden nærvær af opløste vanddampe, fluorider osv.) udkrystalliserer, er: orthosilikater af olivngruppen, $(Mg, Mn, Fe, Zn)_2 SiO_4$ med monticellit $R Ca Si O_4$, og af willemittgruppen $(Zn, R)_2 Si O_4$; metasilikater af pyroxengruppen, $R_2 Si_2 O_6$, nemlig enstatit-hypersthén, augit, wollastonit (den sidste meget sjelden), babingtonit og rhodonit samt en række hidtil i naturen ikke paaviste polymorfe metasilikater $R Si O_3$, nemlig $Ca Si O_3$ og $Zn Si O_3$, (begge hexagonale) samt $Mg Si O_3$ og $Fe Si O_3$ (begge mono- eller triklone); melilithgruppens mineraler $(Ca, R)_4 Si_3 O_{10}$ — $(Ca, R)_3 Al_2 Si_2 O_{10}$; granat (meget sjelden); anorthit; sillimanit (ifølge MOROZEWICZ), magnesiaglimmer (meget sjelden, og kun ved nærvær af fluorid); desuden $R Al_2 O_4$, $Fe Fe_2 O_4$, $Al_2 O_3$ (se MOROZEWICZ's arbejde), $Fe_2 O_3$, $R S$, apatit osv. — For at fastsætte de kemiske betingelser for dannelsen af Ca- og (Mg, Fe)-mineralerne havde han allerede i sin første afhandling (1884) udarbejdet et grafisk system, med aciditetsgraden som ordinat og forholdet $Ca : (Mg, Fe)$ som abscisse; dette system havde han nu fuldstændiggjort og desuden sammenstillet et analogt grafisk system for dannelsen af Ca- og Al_2 -silikaterne.¹ Ved hjælp af disse grafi-

¹ Den førstnævnte grafiske fremstilling omfatter mineralerne: olivin (med monticellit); enstatit-hypersthén (med polymorfe mineraler), augit, hexagonalt kalkmetasilikat $CaSiO_3$ (med wollastonit); melilithgruppens mineraler; den anden grafiske fremstilling omfatter melilithmineralerne og anorthit. — Amfibolerne opfattes i sin almindelighed som $R_4 Si_4 O_{12}$ og pyroxenerne som $R_2 Si_2 O_6$; de ved hurtig individualisation af Fe, Mg, Ca og Zn dannede polymorfe mineraler må opfattes som $R SiO_3$ ($Fe SiO_3$, $Mg SiO_3$, $Ca SiO_3$, $Zn SiO_3$). Herved forklares, at

ske fremstillinger kunde man forudsige såvel mineraldannelsen som krystallisationsfølgen i Ca- og (Mg, Fe)-silikatsmeltemasserne, med lav eller middels høj Al_2O_3 -gehalt; specielt havde *krystallisationsfølgen* været gjenstand for hans fortsatte studier.¹

— Med udtrykket den »totale smeltevarme» forstås den varmemængde, som udfordres for at overføre et stof fra 0° til netop smeltet tilstand; altsaa: midlere specifikke varme gange smelte-temp. plus den latente smeltevarme. For silikatslagger handles der ifølge ÅKERMAN oftest om værdier mellem 350 og 500 gram-calorier (pr. gram substans). — Da den latente smeltevarme (antagelig for flere silikatminerale omkring 30 cal.) for et og samme mineral er nogenlunde konstant, og da den specifikke varme, der med de fornødne udgangspunkter lader sig beregne ifølge den Woestyn-Kopp'ske lov, for kemisk nærtstående smeltemasser kun er underkastet små vibrationer, maa de store forandringer, som den totale smeltevarme jevnlig undergår ved en temmelig liden forandring i den kemiske sammensætning, hovedsagelig bero paa *forandret smeltetemp.* Ved undersøgelser af DÖLTER m. fl. er smeltetemp. for en række minerale (bronzit, augit, wollastonit, anorthit osv.) temmelig nøjagtig bestemt; og af ÅKERMANS undersøgelse over den totale smeltevarme kan man foretage en approximativ beregning over den forandring i smeltetemp., som smeltemasserne undergaar ved noget forandret kemisk sammensætning. — *De minima i smeltetemp., som man herved får frem, falder temmelig nøjagtig sammen med de af forf. bestemte grænser mellem de forskjellige mineralers individualisationsfelter.* — Eks. Ifølge forf.s undersøgelser over Ca-Mg-smeltemasser af aciditetsgrad omkring metasilikat (mellem aciditetsgrad ca. 1.6 og ca.

vi ved midlere forhold mellem Ca og Mg, Fe ikke får noget nyt polymorft mineral, idet der dannes augit $Ca Mg Si_2 O_6$, $Ca Fe Si_2 O_6$, hvis formel ikke kan halveres.

¹ Næralig var krystallisationsfølgen nærmere undersøgt for: I olivin, II augit. — I olivin, II rhodonit og I rhodonit, II olivin. — I olivin, II melilithmineral og I melilithmineral, II olivin. — I melilithmineral, II augit og I augit, II melilithmineral. — Desuden krystallisationsfølgen I monosulfid, II spinel, III magnetit, IV silikatmineral: vekslende krystallisationsfølge mellem magnetit og olivin. — Endelig samtidig krystallisation af to silikatminerale samt af olivin og magnetit.

2.5) individualiseres Ca Si O_3 (hexagonalt Ca-metasilikat) i smeltmasser med overveiende Ca, derimod $\text{Ca Mg Si}_2 \text{O}_6$ (augit) ved midlere forhold mellem Ca og Mg; grænsen ligger temmelig nøiagtig ved 0.75 Ca: 0.25 Mg (eller 0.72 Ca: 0.28 Mg; ved mere Ca i smeltmassen dannes Ca Si O_3 , ved mere Mg derimod $\text{Ca Mg Si}_2 \text{O}_6$). Ifølge ÅKERMANS undersøgelser indtræder der, såvel for 2.0- som for 2.5- Ca- Mg-smeltmasserne, en depression af smeltetemp., som er størst ved forholdet 0.75—0.7 Ca: 0.25—0.3 Mg, altså næsten nøiagtig ved den ad mineralogisk vej fundne grænse for mineral-individualisationen. Nedsættelsen af smeltetemp. beløber sig ifølge den approximative beregning til mindst 250° C, altså til et så betydeligt beløb, at observationsfeilene ikke influerer paa det theoretisk erholdte resultat. — Analog smeltetemperatur-nedsættelse er endvidere iagttaget ved: individualisationsgrænsen mellem augit og olivin; mellem rhodonit og Mn-olivin; mellem augit og Åkermanit (nyt melilithmineral $(\text{Ca}, \text{R})_4 \text{Si}_3 \text{O}_{10}$, af forf. opkaldt efter ÅKERMAN), mellem melilithminerale og anorthit (her ikke mindre end tre parallelle, meget instruktive observationsrækker, ved 1.0-, 0.7- og 0.5-aciditetsgrad, med smeltetemp.-nedsættelse mindst 225°), samt ved omkring Ca-Mg-2.5-silikat.¹ Ved grænsen mellem tre forskellige individualisationsfelter (hvor der altså foreligger tre forskellige mineraler opløst i hverandre), iagttages en ekstra sterk smeltetemperatur-nedsættelse. — Der foreligger altså en hel suite observationsrækker, som alle fører til samme theoretiske resultat.

Den lov, som forlængst er kjendt for smelte- eller krystallisationstemperatur-nedsættelsen i saltopløsninger og metallegeringer, gyllder altså også for silikatsmelteopløsninger.²

¹ Stærkt kiseltsyre-rige slagger storkuer som «emalj», hvilket beror paa udsøndring af et submikroskopisk fint mineral, hvis kemiske sammensætning det ikke har lykket mig at bestemme; denne «emalj»-dannelse er mest udpræget ved trisilikat og derover, men vedvarer ogsaa ned til 2.5-silikat, rent underordnet ogsaa ned til 2.3- til 2.4-silikat. Paa dette stadium i aciditetsgrad mødes altså individualisationen af metasilikaterne og af «emalj-mineralet», og derfor er det let forklarligt, at der her ogsaa foreligger en smeltetemp.-nedsættelse.

² Ved at sammenstille ÅKERMANS undersøgelser over den totale smeltevarme med mine tidligere studier over mineraldannelsen har H. V. JÜPTNER (Grund-

Herved ledes man videre til en ny forestilling om silikat-smeltemasserne, nemlig at disse må bestå af *i hinanden opløste forbindelser af stochiometrisk sammensætning, nemlig af de forbindelser, som ved intrådt afkjøling krystalliseres ud.*¹ — Til samme generelle resultat var forf. også kommet ved en ganske anden arbejdsmethode, nemlig ved en kritisk gennemgåselse af hans egne tidligere studier over de kemiske betingelser for spinelldannelsen og MOROZEWICZ's studier over korund- og spinelldannelsen i silikatsmeltemasser.² — Når man kun har to i hinanden opløste silikater (eks. pyroxenmineral $R_2Si_2O_6$ og olivinmineral R_2SiO_4), bestemmes krystallisationsordenen af blandingen i forhold til det eutektiske punkt; dette sidste må for pyroxen-olivin-opløsningerne ifølge hans mineralogiske undersøgelser af smelteprodukterne ligge ved aciditetsgrad 1.6 eller 1.65; ved lavere aciditetsgrad krystalliseres derfor først olivin, ved højere aciditetsgrad derimod først pyroxen.³

Forf. udtalte tilslut, at hans undersøgelser, som endnu på langt nær ikke var afsluttede, vilde få betydning såvel for metallurgien som for petrografen. — Eksempelvis nævntes fra metallurgiens område, at man her oftest går ud fra, at FeO-

züge der Siderologie, 1900) nylig — og uafhængig af mig — fremholdt det samme raisonnement; men da han ikke har havt noget af originalmaterialet til disposition, er hans udredning bleven lidet indgaaende.

¹ Til nærmere forklaring indskydes: en smeltet blanding af kobber og sølv består af i hinanden opløst kobber og sølv. Paa samme måde består en smeltet blanding af olivin og augit (eller af SiO_2 , CaO og MgO i midlere blandingsforholde) af i hinanden opløst olivin og augit; i smelteopløsningen eksisterer *begge* mineraler i opløst tilstand. Det samme gjælder også f. ex. for kvarts og orthoklas i granitmagmacerne.

² Jeg finder at burde gøre opmærksom paa, at MOROZEWICZ benytter udtrykket »Uebersättigung« på en måde, som ikke er i overensstemmelse med den betydning, som dette begreb har i den fysikalske kemi.

³ Det er altså her *ikke* »det tungest opløselige stof«, som først krystalliserer ud, men det stof, som i den indbyrdes opløsning er *forhånden i overskud* (i forhold til det eutektiske punkt). Det i petrografen traditionelt nedarvede billede, at man kan trække parallel med udkrystallisation af salt (kogsalt, alun osv.) i vand, er meget haltende; for at illustrere det foreliggende tilfælde får man i alle fald et bedre billede ved at tænke på udkrystallisation af is, under afkjølingen af en saltopløsning mellem 0° og det eutektiske punkt.

slaggerens smeltetemp. skal tiltage med SiO_2 -mængden (eller aciditetsgraden); dette må være urigtigt, idet der mellem ortho-silikat (Fe_2SiO_4) og metasilikat ($\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) må finde sted en smeltetemperatur-nedsættelse, som må være størst ved 1.6- eller 1.65-silikat; her vil man altså få de mest letsmeltelige slagger. Og det maximum, som ÅKERMAN for flere Ca-Mg-silikater har troet at kunne sætte til 1.8- eller 1.9-silikat, må i virkeligheden ligge ved 2.0 silikat (metasilikat, augit).

Inden petrografen har man hidtil for eruptivbergarternes krystallisationslove indskrænket sig til empirisk fundne regler og til hypotetiske betragtninger, hvoraf de fleste dog er af temmelig haltende natur. Den vei, man må slå ind på for at få en korrekt teori for krystallisationslovene i eruptiverne, er at anvende de fra den fysikalske kemi kjendte love; og forf. håbede, at hans studier over silikatsmeltemasserne her kunde være i alle fald til nogen hjælp.

Vedrørende enkelte af dag- eller dækkeeruptiverne, nemlig melilith- og plagioklasbasalterne, havde forf. ved detaljeret beregning godtgjort, at de kemiske betingelser, som ifølge hans undersøgelse var de bestemmende for mineraldannelsen i silikatsmeltemasserne, også havde sin gyldighed for de to netop nævnte eruptiver. — For dyberuptivernes vedkommende kom mange nye momenter med i betragtning, således det enorme tryk og det opløste vand (samt kulsyre), som, ifølge ARRHENIUS'S sidste undersøgelser (1900), ikke alene udover en fysisk, men også en kemisk indflydelse. Resultatet af opløsnings- og krystallisationslovene måtte derfor her arte sig på anden måde; men de fysikalsk-kemiske love måtte også her kunne overføres. Bl. a. henvistes til, at det »eutektiske punkt» syntes at spille en vigtig rolle i mange dybbergarter; således syntes den såkaldte skriftgranit, hvad allerede TEALL havde påpeget, at være en »eutektisk blanding»; et eksperiment af TEALL, som syntes at afkræfte denne opfatning, kunde ikke tillægges nogen afgjørende betydning.¹

¹ Allerede i sit verk »British petrography» (1888) omtaler TEALL det eutektiske punkts betydning for eruptivbergarternes krystallisationslove; og i sin presi-

Spørgsmålet kunde derimod løses ved en række undersøgelser over, hvorvidt skriftgraniten har en konstant sammensætning (ved samme forhold mellem K og Na), og det var forf.s plan at få udført en sådan analyserække. Også andre eutektiske blandedinger syntes at foreligge i eruptivbergarterne. — Forf.s tankegang om silikatsmeltemassernes natur ledede ham også ind på betragtninger vedrørende eruptivernes differentiation og »kjerne-theorien».¹

Forf. håbede, at han ved pyrometriske eksperimenter² skulde kunne efterforske i enkelthederne såvel smeltetemperaturnedsættelsen som enkelte silikatmineralers latente smeltevarme; om det også skulde kunne lykkes for enkelte silikatsmeltemasser at fastslå den molekulære smeltetemperaturnedsættelse, kunde forf. endnu ikke udtale sig om.³

Idet referatet af mit foredrag hermed afsluttes, vil jeg gjøre opmærksom på, at det vil tage adskillig tid, for mit arbejde

dential address om »The evolution of petrographical ideas» (Quart. journ., 1901) fester han opmærksomheden på den strukturelle analogi mellem eutektiske legeringer og mikropegmatit. Den samme analogi blev også fremholdt af HOLMQUIST i den geologiske forenings januarmøde. — Det forsøg af TEALL, som ovenfor sigtes til, findes omtalt i hans sidste afhandling s. LXXVI; han bemærker herom: »These observations do not support the eutectic hypothesis, but they can scarcely be said to negative it, as the conditions of the experiment are certainly very different from those under which the rocks are produced». Heri må man være enig, idet dybbegarter betegnes ved høit tryk og opløst vand, som udøver en indgribende kemisk virkning.

¹ Hermed sigter jeg til, at når magmaerne består af de i hinanden opjoste mineraler, så blir det lettere forståeligt, at »beim theoretischen Maximalverlauf der Spaltungsvorgänge sich . . . jeder Bestandtheil zum Schluss rein für sich separiren muss» (citat af mit arbejde om dannelse af malmforekomster ved magmatisk differention i basisk eruptivmagmaer, Zeitschr. f. prakt. Geol., 1893, s. 277—278). — I denne forbindelse henvises ogsaa til BRÜGGERS udredning af kjerne-theorien i hans arbejde »Das Gangefolge des Laurdalits» (1898).

² Det er min plan at udføre en række eksperimenter med benyttelse af Le Chateliers pyrometer.

³ Jeg nævner ikke tvivl om, at det — sent eller tidlig — vil lykkes at bestemme den molekulære smeltetemperaturnedsættelse for en række silikatsmeltemasser. Herved vil man opnå at kunne fastsætte de opløste mineralers molekularvægt (f.eks. om det hexagonale kalkmetasilikats formel i opløst tilstand er CaSiO_3 eller $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), og man vil herved igjen få noget holddepunkt for kjendskaben til mineralernes konstitutionsformler.

blir fuldt færdigt til trykning. Men jeg har af flere grunde fundet det hensigtsmæssigt at give en forelobig meddelelse.

Efter min opfatning må de eutektiske blandinger, således som allerede af TEALL (1888) fremholdt, spille en meget vigtig rolle i eruptivbergarterne; jeg tænker ikke alene på strukturformer som skriftgranit, mikropegmatit og andre hermed analoge lovmæssige sammenvoksninger, men også på meget af det, der betegnes som mikrofelsitisk grundmasse; en del af eruptivbergarternes glas er måske også en eutektisk blanding. Disse karakteriseres ifølge sagens natur ved *lav* smeltetemperatur, α : krystallisationen kan ikke foregå, forinden viskositeten er bleven forholdsvis stor. Grundmassen vil da jævnlig tilsyneladende kunne »storkne» som et glas, der i virkeligheden kun er en »fast løsning», α : en opløsning, der betegnes ved en særlig høj grad af viskositet. I dette glas vil krystallisationen kunne ske lidt efter lidt.

Når HÖGBOM udtaler, at »de kristalliniska grundmassestrukturerna hos porfyrbearterna uppfattades sålunda mången gång af den ene såsom primära stelningsstrukturer, af den andre såsom devitrifikationsstrukturer», så er hertil at bemærke, at der mellem disse to opfatninger ikke behøver at være nogen som helst modstrid; devitrifikation kan være identisk med den primære stivning af en fast løsning. I enkelte tilfælde kan den forøvrigt også skyldes andre faktorer.

Hvad specielt skriftgraniten (og anden lovmæssig sammenvoksning mellem kvarts og feldspat) angår, så skal herom anføres: det er experimentelt bevist, at der i blandede silikatsmelteopløsninger (ved en atmosfæres tryk og uden nærvær af opløst vand osv.) indtræder en nedsættelse af smeltetemperaturen; α : den lov, som vi for enkelheds skyld kan kalde den »eutektiske lov», har her sin gyldighed. For enkelte dagbergarter, specielt for basalterne, er godtgjort, at de krystallisationslove, som vi har lært at kjende fra silikatsmeltemasser (slagge osv.), i det væsentlige også her kan overføres; heraf sluttet, at den eutek-

tiske lov også gjælder for dagbergarterne. Vedrørende dyberuptiverne vil vi for det første betone, at de fra dageruptiverne kjendte kemisk-fysikalske love for krystallisationen i alle fald i princippet må kunne overføres; og for det andet, at der, som af TEALL med flere paavist, foreligger en slående struktuel analogi mellem skriftgranit, med mikropegmatit osv., og de eutektiske legeringer. Ved hjælp af argumentation slutter vi, at den eutektiske lov må anvendes også for dybbergarter, og ved hjælp af observation kommer vi til det resultat, at skriftgranit, mikropegmatit osv. er en eutektisk blanding. Det absolut afgjørende bevis vil man erholde ved en kvantitativ-kemisk undersøgelse over, hvorvidt forholdet mellem kvarts og feldspat (ved samme gehalt af K, Na og Ca) er konstant eller ei.¹ Jeg nærer ikke tvivl om, at en sådan undersøgelse, som jeg snart skal gå igang med, vil give det svar, at skriftgraniten er en eutektisk blanding. Endvidere antager jeg, at en sådan analyserække vil være af ikke uvæsentlig betydning for kjendskaben til lovene for mine-raldannelsen i de sure eruptiver. — En anden meget vigtig petrografisk opgave er at bestemme det eutektiske punkt mellem meta-silikatminerallerne (pyroxenerne og amphibolerne) og feldspaterne i eruptiverne.

De sidste bemærkninger her har jeg tildels medtaget for at rette en forespørgsel, om der allerede skulde foreligge — på tryk eller i laboratoriernes analyseprotokoller — kemiske analyser af skriftgranit; i så fald vilde jeg være meget taknemmelig for meddelelse herom.

¹ Vekslede tryk og vekslede mængde af H_2O , CO_2 osv. under udkrystallisationen vil vistnok kunne forskyde forholdet i den eutektiske blanding noget, men neppe i væsentlig grad.