Einige Bemerkungen über die Verbindung $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Von

ERNST JÄNECKE.

Mit 2 Figuren im Text.

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung in dieser Zeitschrift, glauben RANKIN und WRIGHT zu beweisen, daß die von mir als Verbindung bezeichnete Mischung $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ keine solche sei. Ich kann ihrer Ansicht nicht zustimmen. Für diese Mischung wurde von mir in zwei verschiedenen Abkühlungskurven derselbe Haltepunkt gefunden mit einer Schärfe wie er meines Wissens bei Silikaten noch niemals beobachtet wurde, ferner wurde der optische Charakter genau bestimmt (letztere Mitteilung kannten RANKIN und WRIGHT noch nicht).

Die amerikanischen Forscher haben von der aus reinen Oxyden hergestellten Mischung Erwärmungskurven aufgenommen, die zwei Haltezeiten ergaben, dann haben sie nach ihren Angaben mikroskopisch darin $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ neben $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und (nur wahrscheinlich!) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ gefunden und endlich schmolz die Mischung beim Erhitzen auf 1600° nicht zusammen. Aus diesen Versuchen schließen sie auf eine Mischung und keine Verbindung $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Die beiden Haltezeiten beim Erwärmen sind gewiß bemerkenswert. Ohne genaue Kenntnis der Kurven läßt sich daran wenig Kritik üben. Auffallend ist, daß sich eine scharfe Verzögerung zeigen soll bei der Temperatur wo das Flüssigwerden zweier fester Stoffe ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) übergeht in eine Verflüssigung nur eines dieser Körper ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Solche Verzögerungen treten wohl auf, sind aber meistens nicht besonders scharf. Erklären läßt sich das von R. und W. gefundene Verhalten auch dadurch, daß sie beim Zusammenschmelzen der äußerst hoch schmelzenden Oxyde CaO und Al_2O_3 mit SiO_2 , trotz mehrfachen Schmelzens keine vollständige Umsetzung erzielt haben, so daß die eine Verzögerung beim Erwärmen auf Vorgänge zurückzuführen ist, die hiermit in Beziehung stehen. Wie hoch die Mischungen erhitzt wurden, ist nicht angegeben. Möglich ist es, daß bei meinem direkten Erhitzen im Sauerstoff-Wasser-

stoffgebläse die Temperatur höher war. Über den Wert von Erhitzungs- und Abkühlungskurven kann man verschiedener Ansicht sein. R. u. W. verwerfen Abkühlungskurven bei Silikaten und halten Erhitzungskurven für wertvoller. Dabei erhalten sie bei ihren sechs Abkühlungsversuchen fast stets den gleichen Wert (1370° ähnlich meinen 1382°), während die Werte beim Erhitzen ziemlich stark differieren. Die Abkühlungskurven hängen gewiß von Zufälligkeiten ab, aber daß die Wärmetönungen „fast auf jede Temperatur“ fallen könnten, ist stark übertrieben und widerspricht ihren eigenen Versuchen. Ich glaube, daß gerade die von mir gewählte Versuchsanordnung (mehrfaches Ineinanderstellen der Tiegel) besonders gut geeignet ist um Zufälligkeiten beim Abkühlen auszuschalten. Auch bei meinen Untersuchungen über Legierungen habe ich dieses beobachtet.

Bei den optischen Untersuchungen die R. und W. anführen, obwohl sie später auf die Unzulänglichkeit der Dünnschliffuntersuchungen hinweisen, ist es zunächst höchst auffallend, daß der Bestandteil $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, der ihrer Ansicht nach vorhanden sein muß, nicht mit Sicherheit gefunden werden konnte. Bei ihren Abschreckungsversuchen glaubten sie zu finden, daß beim Erhitzen (wahrscheinlich!) erst $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und dann $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ verschwinde, wobei sich Glas bildet, so daß schließlich nur noch $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und Glas vorhanden sei. Erklärt wird dies entsprechend ihrem Diagramm durch teilweises Schmelzen, indem die entstandene Schmelze glasartig erstarrt. Man hätte also schließlich die Verbindung $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ gewissermaßen eingebettet als Bodenkörper in Mutterlauge, die glasartig erstarrt ist. Für dieses Verhalten kann man aber auch eine andere Erklärung geben, nämlich die, daß sich durch das Erhitzen während längerer Zeit (4 Stunden) auf höhere Temperatur immer mehr von der Verbindung $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ bildet (das wäre also die wirkliche Zusammensetzung statt $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), und daß schließlich alles Glas verschwindet und nur noch die Verbindung vorhanden ist.

Auch ich konnte manchmal in Dünnschliffen neben der optisch einheitlichen Verbindung glasartige Tröpfchen nachweisen. Dabei war aber die Mischung äußerst langsam gekühlt, so daß zur plötzlichen glasartigen Erstarrung von Mutterlauge kein Grund vorlag, auch waren die Kristalle durchaus nicht in dem Glase eingelagert, was sie sein müßten, wenn das Glas die Mutterlauge darstellte, endlich war die Menge Glas so gering, daß der einheitliche Bodenkörper gar nicht $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ sein konnte.

Nebenstehend befindet sich eine damals gemachte Skizze¹ (Fig. 1) über einen Schliff in dem besonders deutlich glasartige Substanz in körniger, tropfenartiger Form nachzuweisen war. Der ganze Dünnschliff war ausgefüllt mit den einheitlichen im Mikroskop ziemlich großen Kristallen *b*. Die Tropfenform des Körpers *a* sowie die

Fig. 1.

isotrope Form führte anfangs zu der Vermutung, daß es sich um Öltropfen handele, da der Schliff mit Öl hergestellt war. Die genaue Untersuchung ergab jedoch, daß es sich um einen glasartigen Stoff

Fig. 2.

handelte. Hierbei laufen die Längsschnitte der Kristalle *b*, also $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, auch in die Kornansammlungen hinein und sind in ihnen allenthalben erkennbar. Sie zeigen an allen Stellen, wo diese „Tropfen“ liegen, geringe Polarisationsstöne, wie man besonders

¹ Von Herrn K. H. SCHUMANN, Assistenten der Universität Leipzig.

bei Anwendung starker Lichtquellen und bei Benutzung des Gipsblättchens oder beliebiger anderer Verstärkungsapparate merkt. Daraus folgt, daß die glasartigen Tropfen z. T. Einschlüsse in den Kristallen sind, daß also an diesen Stellen sich die geringe Dicke der Kristalle durch schwächere Polarisationsfarben anzeigt (vgl. Fig 2). Die geringe Menge der „Tropfen“ und ihre Lagerung, sowie die Tatsache, daß dieser glasartige Körper an anderen Stellen des Schliffes, und in anderen Schliffen überhaupt, fehlt, lassen nur die Erklärung zu, daß das Glas gleiche Zusammensetzung wie die Verbindung hat. Daß die einheitlichen Kristalle mit genau definiertem optischen Charakter eine Mischung dreier Stoffe sein könnte, ist ausgeschlossen.

Zu vermuten ist, daß die amerikanischen Forscher bei weiterem Erhitzen auch das Verschwinden des Glases feststellen werden. Da sie die optischen Eigenschaften nur an gepulvertem Material untersuchten, konnten sie die Art der Lagerung des Glases und des vermeintlichen $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ natürlich nicht feststellen.

Auch die Tatsache, daß die Mischung nicht beim Erhitzen bis 1600° zusammenschmolz, sondern nur sintert, braucht kein Beweis gegen eine tiefer schmelzende Verbindung zu sein, da ja bekanntlich Silikate (z. B. auch SiO_2) die sonderbare Eigenschaft besitzen, daß sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden können ohne flüssig zu werden.

Nach diesen kann ich die Nichtexistenz der Verbindung $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ nicht für bewiesen halten.

Für den Zement ist die Bildung der Verbindung offenbar dadurch erleichtert, daß die Tonerde bereits in einer Verbindung mit Kieselsäure vorliegt. In den von mir geprüften Dünnschliffen von Zement konnte ich glasartige Substanz nicht finden, dagegen ließen sich deutlich außer der angegebenen Verbindung wesentlich zwei andere Kristallarten unterscheiden.

Die neuen Untersuchungen von RANKIN und WRIGHT zeigen allerdings, daß das System wohl noch komplizierter ist als bisher angenommen werden muß, indem die Bildungsgeschwindigkeit der Verbindung $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ noch von Bedeutung ist.

Mir war es bis jetzt leider nicht möglich, in dieser Hinsicht weitere Versuche zu machen.

Hannover, Technische Hochschule, 2. Mai 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Mai 1912.