

# 407. Siegfried Hilpert und Richard Nacken: Über die Krystallisation von geschmolzenen Bleisilicaten.

(Eingegangen am 15. August 1910.)

Die Beobachtungsmethoden zur Aufstellung von Temperatur-Konzentrations-Diagrammen bei Silicatschmelzen bestanden bisher im wesentlichen in der Messung von Schmelz- und Erstarrungstemperaturen, die stellenweise noch durch die optische und krystallographische Untersuchung unter dem Mikroskop ergänzt wurden. Nun liegen die Verhältnisse für die thermometrische Verfolgung der Krystallisationsvorgänge hier recht ungünstig, namentlich wegen des trägen Verlaufes derselben, dann aber auch wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit der Materialien. Maßgebend für die Gestaltung der Abkühlungskurven, welche die Grundlagen zur Aufstellung des Temperatur-Konzentrations-Diagrammes bilden, sind die lineare Krystallisationsgeschwindigkeit ( $KG$ ) und das spontane Krystallisationsvermögen ( $KV$ ). Beide Größen sind, wie Tammann an einer großen Zahl organischer Präparate experimentell gezeigt hat, charakteristische Eigenschaften der Stoffe <sup>1)</sup>. Es war also sehr wahrscheinlich, daß die Feststellung derselben für die Bewertung der Abkühlungskurven wichtige Anhaltspunkte bieten würde.

Als Untersuchungsmaterial benutzten wir die Bleisilicate, auf deren geringe  $KG$  und  $KV$  schon bei einer früheren Untersuchung <sup>2)</sup> hingewiesen worden ist. Es zeigte sich bald, daß die Berücksichtigung dieser Eigenschaften eine wertvolle Ergänzung der thermometrischen Methode ist, denn die Verhältnisse liegen weitaus komplizierter, als es nach den ersten Untersuchungen der Fall zu sein schien. Es ist sehr wahrscheinlich, daß außer *o*- und *m*-Silicat, welche durch Maxima der Ausscheidungstemperaturen ausgeprägt sind, noch zwei weitere Verbindungen von der Zusammensetzung  $3PbO, 1SiO_2$  und  $3PbO, 2SiO_2$  existieren, deren erste scheinbar dem Eutektikum zwischen Bleioxyd und dem *o*-Silicat entspricht, während die zweite in derselben Weise zwischen *o*- und *m*-Silicat fällt. Sie ist das einzige Bleisilicat, das als Mineral vorkommt und als solches den Namen Barysilith trägt.

Versuchsanordnung zur Aufnahme der Abkühlungskurven. Die hier zuerst zu berücksichtigende Grundbedingung ist eine gründliche Durchmischung der Schmelzen, die in folgender

<sup>1)</sup> Krystallisieren und Schmelzen, S. 131 u. ff.

<sup>2)</sup> Hilpert und Weiller, diese Berichte 42, 2969 [1909].

Weise erzielt wurde. Der aus starkem Blech hergestellte Platintiegel (*Pt* in Fig. 1) hatte die Form eines Kegels, während der zum Rühren dienende U-förmige Platinbügel (*R*) in einer Weise gebogen war, daß seine Schenkel annähernd den Tiegelfwandungen parallel verliefen, so daß die sich hier festsetzenden Krystalle immer wieder in die Schmelze befördert wurden. Die Lötstelle des Thermoelements (*Th*) war in der Mitte der Schmelze so angeordnet, daß sie von dem Bügel, der etwa 100 Umdrehungen in der Minute machte, nicht berührt werden konnte. Die Erhitzung erfolgte in einem Nickeldraht-Widerstandsofen, dessen Wärmeisolierung für den Zweck der Untersuchung

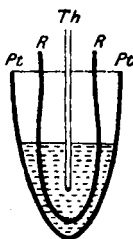


Fig. 1.

genau abgestimmt war. Die Abkühlungsgeschwindigkeiten sind weiter unten angegeben. Nur durch diese intensive Durchmischung der Schmelzen war es möglich, Saigerungen zu vermeiden, welche die Resultate verschleiern. Das Gewicht der Schmelzen betrug jedesmal 50 g.

Als Material dienten Bleioxyd von Kahlbaum, und staubfein aus Quarz hergestellte Kieselsäure mit 99.92% Kieselsäure. Geringe Korngröße der Kieselsäure ist eine notwendige Vorbedingung für das rasche Zusammenschmelzen der Komponenten. Größere Stücke Kieselsäure lösen sich selbst bei starker Temperaturerhöhung äußerst schwer. Die Körner werden durch kieselsäurereicheres, sehr zähflüssiges Silicat eingekapselt, das auch durch starkes Rühren nicht sofort mit der übrigen Schmelze vermischt werden kann.

Versuchsergebnisse. Orthosilicat,  $2\text{PbO}, \text{SiO}_2$ . Der Schmelzfluß blieb beim raschen Abkühlen ohne Rühren und Impfen glasig.

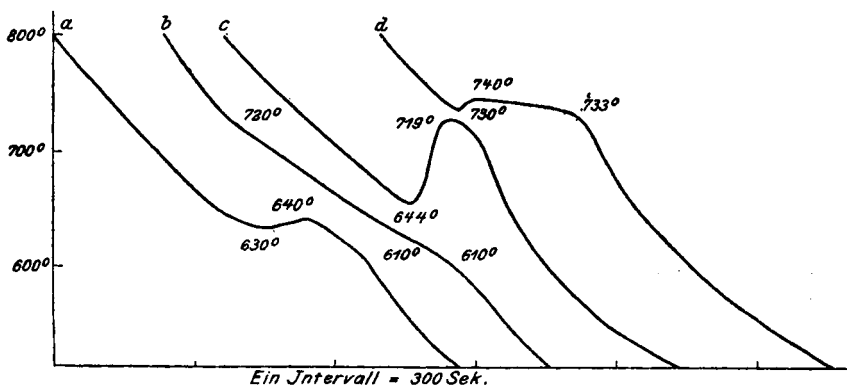


Fig. 2.

Bei langsamer Abkühlung ( $24^\circ$  in der Minute) machte sich die spontane Krystallisation bei  $630^\circ$  auf der Abkühlungskurve bemerkbar; sie bewirkte eine kleine Temperaturerhöhung (Fig. 2a). Die ent-

wickelte Wärmemenge war ziemlich bedeutend und das Endprodukt vollkommen krystallisiert. Impfte man ohne zu rühren, so machte sich die Impfwirkung erst mit dem Eintritt der maximalen  $KG$  bemerkbar ( $720^\circ$ ), was später durch direkte Bestimmung derselben bestätigt wurde. Die Geschwindigkeit war ohne Rühren aber nicht groß genug, als daß die entwickelte Wärme eine Erhöhung der Temperatur hätte herbeiführen können. Sie bewirkte lediglich eine Verringerung der Abkühlungsgeschwindigkeit auf etwa  $16^\circ$  in der Minute, die bis  $610^\circ$  anhielt.

Ein vollkommen anderes Aussehen erhielt die Kurve beim intensiven Durchrühren. Bei gleicher Abkühlungsgeschwindigkeit machte sich zunächst der Eintritt der spontanen Krystallisation bei nicht wesentlich erhöhter Temperatur ( $644^\circ$ ) geltend (Fig. 2c). Dann stieg sie jedoch um  $70^\circ$ . Der Grund dafür liegt vermutlich in dem Umstand, daß durch den Rührer nicht nur die Krystallisationswärme verteilt wird, sondern daß auch durch das starke Herumwirbeln der Kerne in der Schmelze eine Vermehrung derselben eintritt. Die Schmelztemperatur wurde jedoch nicht erreicht. Das geschah erst durch vereinigtes Impfen und Rühren. Es resultierte hierbei die Kurve (Fig. 2d), welche bei der Schmelztemperatur eine lange Haltezeit ergibt und den Schluß zuläßt, daß die Krystallisationswärme sehr erheblich ist. Es ist bemerkenswert, daß auch mit Impfen und Rühren eine kleine Unterkühlung sich nicht vermeiden ließ, die sicher im Zusammenhang mit der maximalen  $KG$  steht. Bei der Krystallisation fand eine starke Kontraktion statt, die sich auch in den spezifischen Gewichten erkennen läßt (amorph 7.08, krystallisiert 7.50).

**Metasilicat.** Sowohl  $KG$  wie  $KV$  waren durch die Steigerung des Kieselsäure-Gehaltes erheblich herabgesetzt. Dagegen hatte die Zähigkeit sehr zugenommen. Im Prinzip entsprachen die Abkühlungskurven den beim *o*-Silicat erhaltenen. Die spontane Krystallisation trat nur bei sehr verringerter Abkühlungsgeschwindigkeit auf. Um sie erkennbar zu machen, mußte dasselbe Temperaturintervall, für das beim *o*-Silicat 15 Minuten genügt hatten, in mindestens einer Stunde durchlaufen werden. Nur mit Impfen und starkem Rühren wurden brauchbare Abkühlungskurven erhalten. Die Erstarrungs- und Schmelztemperatur lag bei  $770^\circ$ .

#### Versuchsanordnung zur Bestimmung von $KG$ und $KV$ .

Obschon durch die eben beschriebenen Versuche gewisse Anhaltspunkte für die relative Größe der Krystallisationsgeschwindigkeit wie auch der spontanen Keimbildung gegeben waren, so haben wir doch diese Erscheinungen in einer besonderen Versuchsreihe noch weiter

untersucht. Die Bestimmung der  $KG$  führten wir in zwei verschiedenen Anordnungen aus, nämlich in einem sehr langen und schmalen Schiffchen und in dünner breiter Schicht auf einem Platinblech. Damit die Ausstrahlung nicht zu stark wurde, haben wir zur Erhitzung zwei besondere Öfen konstruiert. In Fig. 3 ist der für das Schiffchen

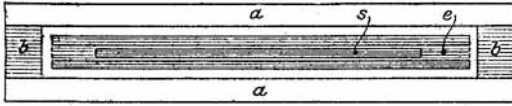


Fig. 3.

bestimmte Ofen in der Aufsicht wiedergegeben. Er bestand aus einer aus 2 Seitenplatten ( $a$ ) und einer Grundplatte gebildeten Rinne von recht-

eckigem Querschnitt. Die drei aus feiner Schamotte bestehenden Platten wurden jede für sich mit 1 mm starkem Nickeldraht dicht bewickelt und danach mit Speckstein-Wasserglas-Gemisch beschmiert und zu einer Rinne verkittet. Außerdem war der Boden mit pulvrigem Asbest bedeckt. Die Öffnungen an beiden Seiten wurden mit zwei Schamotteplättchen ( $b$ ) verschlossen. Die Tiefe des Heizraumes betrug 3 cm, seine Breite 1 cm und seine Länge 15 cm. Das Platinschiffchen war aus dünnem Blech gebogen und besaß einen Querschnitt von 1 qmm und eine Länge von 8 cm. Da es schwierig ist, ein solches Schiffchen auf gleichmäßige Temperatur zu erhitzen, wurde ein prismatischer Nickelblock mit einer Rille versehen, in welche das Schiffchen sorgfältig eingesetzt wurde. Die Bestimmung der  $KG$  geschah in der Weise, daß die Zeit bestimmt wurde, in welcher nach dem Impfen der Fortschritt der Krystallisation bis zu einer bestimmten Marke erfolgte. Um dies besser sichtbar zu machen, wurde von oben mit einer starken Lichtquelle beleuchtet.

Dieser Apparat bewährte sich sehr gut, so lange es sich lediglich um die Bestimmung der  $KG$  handelte. Schwieriger war es hingegen, mit seiner Hilfe die Keimbildung zu verfolgen, da sich das Material ohne Deformation des Schiffchens kaum aus demselben entfernen ließ und dann nur grobe, für die mikroskopische Beobachtung ungeeignete

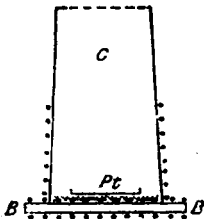


Fig. 4.

Stücke lieferte. Wir bauten daher noch einen zweiten Ofen, welcher die Beobachtung dünner Schichten auf einem Platinblech gestattete. Fig. 4 stellt ihn im Querschnitt dar. Eine 1 qdm große Schamotteplatte wurde mit Nickeldraht bewickelt und mit Asbest-Wasserglas-Gemisch überstrichen. Auf diese wurde ein ebenso mit Heizung versehener, 10 cm hoher Porzellanzyylinder ( $c$ ) aufgesetzt. Wie aus der Figur ersichtlich ist, war derselbe oben etwas enger als unten. Das mit

erhabenem Rand versehene Platinblech (Pt) lag auf der mit Asbest bedeckten Grundplatte. Die Temperatur wurde mit einem dünnadrätigen Thermoelement gemessen, um den Wärmeabfluß möglichst klein zu machen. Die von den Wänden ausstrahlende Wärme bewirkte, daß die Oberfläche der auf dem Platinblech befindlichen Substanz auf der allgemeinen Temperatur des Ofens erhalten, und daß auch der Wärmeabfluß durch das Thermoelement unmerklich wurde. Oben war der Heizraum mit einer Glimmerplatte abgedeckt. Der Ofen wurde in einen größeren Hohlzylinder aus Schamotte eingebaut und der Zwischenraum mit Asbestfasern ausgefüllt. Die Substanz wurde auf dem Platinblech in einer Schichtdicke von 0.5 mm eingeschmolzen, wobei ihre Oberfläche etwa 2—3 qcm betrug. Dann wurde das Thermoelement in der Weise eingesetzt, daß die Lötstelle sich in direkter Berührung mit der Schmelze befand, während die kreisförmig gebogenen, benachbarten Teile der Drähte etwa 2 cm weit direkt über der Oberfläche verliefen. Zur Einführung des Impfkorns diente ein an bestimmter Stelle eingesetztes Porzellanrohr, das dicht über der Schmelze endigte. Wir verfahren hier in derselben Weise, wie oben beschrieben, indem wir die Zeit bestimmten, welche der Fortschritt der Krystallisation bis zu einem auf dem

Blech eingeritzten Kreis in Anspruch nahm. Die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse deckten sich vollkommen mit den im Schiffchen beobachteten. Zur Bestimmung der Keimbildung wurde die Substanz bei der gewählten Temperatur eine gemessene Zeit erhitzt, dann rasch aus dem Ofen entfernt und mikroskopisch untersucht.

#### Ergebnisse.

**Orthosilicat.** Die Resultate sind aus dem Diagramm in Fig. 5 zu ersehen. Auf der Abszisse sind die Tem-

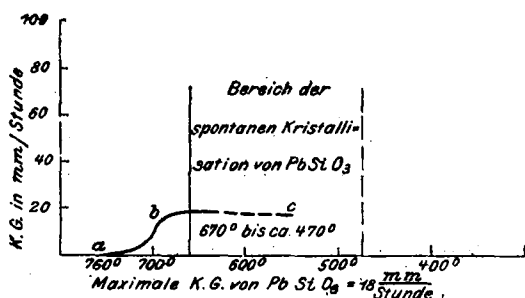
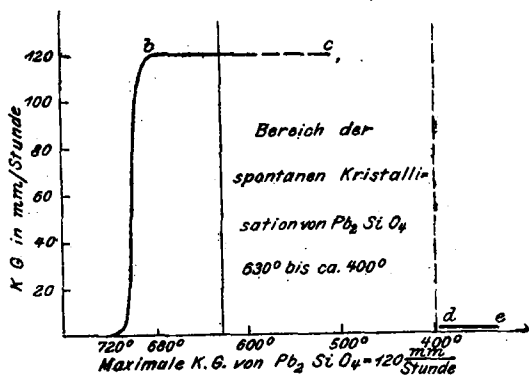


Fig. 5.

peraturen, auf der Ordinate die *KG* pro Stunde eingetragen. Die *KG* wurde erst etwa 20° unter dem Schmelzpunkt bemerkbar, stieg dann allerdings schnell auf den Maximalwert von 120 mm in 1 Stunde, der über ein langes Intervall konstant blieb. Bei 630° wurde die Beobachtung durch die plötzlich einsetzende spontane Bildung der Keime gestört, deren Zahl zu groß war, als daß sie hätten gezählt werden können. Aus diesem Grund ließ sich auch ihr Maximum nicht genau bestimmen. Allem Anschein nach liegt es bei ca. 500°. Unterhalb dieser Temperatur nahm die Keimbildung wieder stark ab, um bei 400° sehr gering zu werden. Daher war es möglich, hier wieder die *KG* zu verfolgen, die trotz der starken Unterkühlung von 340° unter dem eigentlichen Schmelzpunkt noch 1 mm pro Stunde betrug. Das Glas war bei dieser tiefen Temperatur keineswegs ganz starr. Kleine Risse verschwanden, und das Thermolement drang in die Schmelze ein. Die wirkliche untere Grenze der Keimbildung ließ sich kaum bestimmen; denn bei längerem Exponieren auch unter 400° traten Keime auf, die unter dem Mikroskop als unvollkommen ausgebildete Krystalle mit Doppelbrechung erkennbar waren. Das Entwickeln bei höherer Temperatur ließ sich nicht durchführen, ohne starke Neubildung zu erhalten.

*Metasilicat.* Hier stieg die *KG* langsamer an als beim *o*-Silicat und erreichte ihr Maximum erst 100° unter dem Schmelzpunkt mit 18 mm pro Stunde. Etwas tiefer begann auch schon die Keimbildung, deren Maximum aus den beim *o*-Silicat erörterten Gründen nicht zu bestimmen war. Kernbildung ließ sich noch bei 470° nachweisen. Die *KG* war hier jedoch so gering, daß die Kerne in ganz mikroskopischen Dimensionen blieben und doppelbrechende Krystallite bildeten. Auch hier war das Entwickeln der Keime unmöglich.

#### Schmelzdiagramm zwischen Bleioxyd und Blei-*m*-silicat.

Nachdem nun *o*- und *m*-Silicat als einheitliche Substanzen erkannt waren, wurde das Schmelzdiagramm nochmals mit Hilfe des oben beschriebenen Apparates unter starkem Rühren aufgenommen. Die Resultate sind in Fig. 6 veranschaulicht. Das System ist zunächst mit dem *m*-Silicat abgeschlossen. Das *o*-Silicat tritt bei dieser Versuchsanordnung als ausgesprochenes Maximum bei *D* auf<sup>1)</sup>. Die in der Nähe der Verbindungen liegenden Schmelzen gaben Abkühlungen von

<sup>1)</sup> Auf Grund der Erscheinungen beim Erhitzen hatte es nicht nachgewiesen werden können, vergl. Hilpert und Weiller loc. cit. Dagegen haben Cooper, Shaw und Loomis aus thermischen Erhitzungskurven ein Schmelzpunktmaximum gefolgert. Vergl. diese Berichte 42, 3993 [1909].

normaler Gestalt, anders dagegen die relativ niedrig schmelzenden Gemische, den Punkten *C* und *F* entsprechend, die bei oberflächlicher

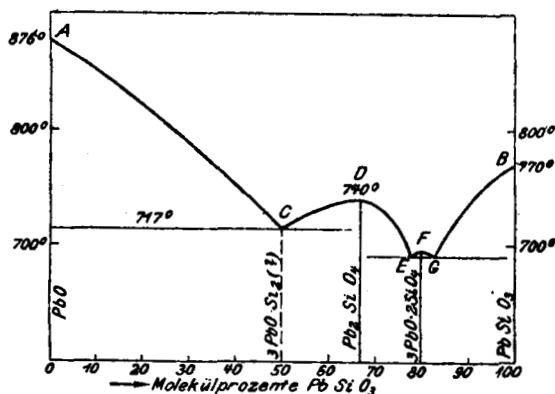


Fig. 6.

Betrachtung leicht für Eutektika gehalten werden könnten. Es erschien zunächst auffällig, daß beide den einfachen molekularen Verhältnissen  $3\text{PbO}, 1\text{SiO}_2$  und  $3\text{PbO}, 2\text{SiO}_2$  entsprachen. Am stärksten waren die Abweichungen von der normalen Kurve eines Eutektikums bei der Schmelze  $3\text{PbO}, 2\text{SiO}_2$ . Sie zeigten im allgemeinen 2 Knicke und einen Haltepunkt. Fig. 7 gibt zwei solcher Kurven wieder, die

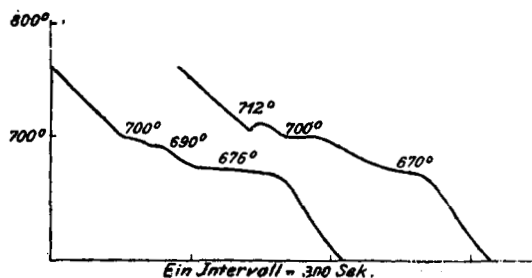


Fig. 7.

hinter einander an demselben Gemisch aufgenommen wurden. Es war jedoch bei den zahlreichen Versuchen nicht möglich, auch nur zwei übereinstimmende Kurven zu erhalten. Die Resultate deuten auf das Auftreten einer leicht dissoziierbaren Verbindung eines pseudoternären Systems hin, wie sie auch bei Metallen beobachtet worden sind. Die eingehende Erörterung soll an anderer Stelle erfolgen. Auf thermischem Wege sind weitere Ergebnisse nicht zu erwarten. Ähnlich verhielt sich die Schmelze *C*. Wir führten daher die weitere Unter-

suchung mit Hilfe der *KG* und *KV*, sowie genauer Beobachtung der Keime und Dünnschliffe aus.

Die Schmelze  $3\text{PbO}, 2\text{SiO}_2$  entsprach in ihrem Verhalten am meisten dem *m-Silicat*. Die maximale *KG* von 20 mm pro Stunde trat dicht unter dem Schmelzpunkt bei  $690^\circ$  auf, während sich die Keimbildung schon bei  $680^\circ$  sehr stark bemerkbar machte. Beim Erwärmen der glasig erstarrten Schmelze begann sie bei  $450^\circ$ . Unter dem Mikroskop erwiesen sich die Kerne als sphärolithische Aggregate. Ein fast sicheres Kriterium für das Auftreten einer neuen Verbindung ist die Tatsache, daß bei den Krystallen der Charakter der Doppelbrechung bezüglich zur Längserstreckung dem *o-* und *m-Silicat* entgegengesetzt ist. Es ist also anzunehmen, daß die Verbindung im Diagramm, wie auch schon eingezeichnet, als kleines Maximum erscheint, das jedoch thermisch wegen der geringen Temperaturdifferenzen nicht nachweisbar ist.

Weniger positive Ergebnisse lieferte die Untersuchung der Schmelze  $3\text{PbO}, 1\text{SiO}_2$ . Einen wesentlichen Anhaltspunkt für das Auftreten einer Verbindung lieferte das Verschwinden des Bleioxyds bei der Untersuchung der Dünnschliffe. Es krystallisiert in dünnen Blättchen, die, je nachdem der Schliff geführt war, sich als Nadeln oder Flächen erkennen ließen. Die Nadeln nahmen in der Zahl mit dem Kieselsäuregehalt stark ab und waren noch in unmittelbarer Nähe des Punktes *C* zu erkennen, verschwanden aber bei diesem völlig.

Bei der Beurteilung dieser Resultate muß man berücksichtigen, daß die Molekulargewichte beider Komponenten sehr weit auseinander liegen. Die Schmelze  $3\text{PbO}, 1\text{SiO}_2$  enthält 91.8%  $\text{PbO}$ ,  $2\text{PbO}, 1\text{SiO}_2$  88.3%  $\text{PbO}$ ,  $3\text{PbO}, 2\text{SiO}_2$  84.8%  $\text{PbO}$  und  $1\text{PbO}, \text{SiO}_2$  78.8%  $\text{PbO}$ . Es ist fast unmöglich, hier durch Zusammenschmelzen der Komponenten genau das beabsichtigte Verhältnis zu treffen, und die Verdampfung des Bleioxyds ist beim Schmelzen unvermeidbar. Eine geringe gewichtsprozentische Abweichung macht sich molekularprozentisch naturgemäß sehr stark geltend.

Wir versuchten noch, durch Bestimmung der Dichten weitere Ergebnisse zu erzielen, jedoch ohne Erfolg. Sie lagen durchweg auf einer geraden Linie zwischen Bleioxyd und Blei-*m-silicat*. Für den Barysilith ist 6.5—6.7 angegeben, während wir bei  $30^\circ$  6.89 (ber. auf Wasser von  $30^\circ$ ) fanden. Die Differenz ist dem Mangangehalt des Minerals zuzuschreiben.

Zum Schluß wollen wir noch auf folgende Punkte hinweisen: Es hat sich ergeben, daß bei früheren Untersuchungen erstarrte Schmelzen als eutektische Gemenge angesprochen wurden, die sich nachträglich als durch sehr kleine Maxima charakterisierte Verbindungen erwiesen haben. Aufmerksam wurde man dadurch, daß sie



einfachen, molekularen Verhältnissen entsprachen. Dasselbe wurde oben bei Bleisilicaten festgestellt, und bei einer Durchsicht der Literatur erkennt man sofort, daß dieser Fall nicht vereinzelt, sondern sogar häufig vorkommt. Zu diesen Verbindungen gehören das Calcium-*m*-ferrit<sup>1)</sup> und das Calciumaluminat  $5\text{CaO}, 3\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>2)</sup>. Bei der geringfügigen Erhebung der Schmelztemperaturen liegen natürlich die eutektischen Linien zu beiden Seiten der Verbindung auf annähernd gleicher Höhe. Dasselbe beobachtet man aber auch in Fällen, in denen sich die Verbindungen durch wohldefinierte Maxima auszeichnen. Bei den Bleisilicaten sind die Temperaturen für die eutektische Krystallisation nur wenig von einander verschieden, und bei den Calciumsilicaten laufen eutektische Horizontalen sowie auch die Umwandlungen durch beinahe das ganze Diagramm hindurch auf gleicher Höhe fort. Nimmt man an, daß die Kieselsäure sich gegen den Kalk nicht anders verhält als gegen Bleioxyd, so ist das System  $\text{CaO}, \text{SiO}_2$  trotz der ausgezeichneten Arbeit des Carnegie-Instituts<sup>3)</sup> doch noch nicht vollkommen abgeschlossen. Dabei muß man in Betracht ziehen, daß bei den Calciumsilicaten die Schmelztemperaturen so hoch liegen, daß mit unseren jetzigen Hilfsmitteln exakte Arbeiten noch unmöglich sind. Hier wurden lediglich *o*- und *m*-Silicat aufgefunden. Besonders interessant wäre es, wenn die Verbindung  $3\text{CaO}, \text{SiO}_2$ , die Le Chatelier früher als Träger der hydraulischen Eigenschaften im Zement annahm, doch existieren sollte. Jedenfalls muß darauf hingewiesen werden, daß man bei Oxyden und Silicaten den Verlauf der eutektischen Linien nur mit sehr großer Vorsicht zur Abgrenzung des Bereichs der einzelnen Verbindungen benutzen darf.

Berlin, Eisenhüttenmännisches Laboratorium der Technischen Hochschule und mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 4588 [1909].

<sup>2)</sup> Amer. Journ. of Science **1909**, Oktoberheft.

<sup>3)</sup> Vergl. Tschermaks mineralog.-petrograph. Mitteilungen **26** (N. F.), 169 [1907].