

Über die Schmelzpunkte von Calciumsilikat (CaSiO_3), Natriumsilikat (Na_2SiO_3) und ihren Mischungen.

Von

N. V. KULTASCHEFF.

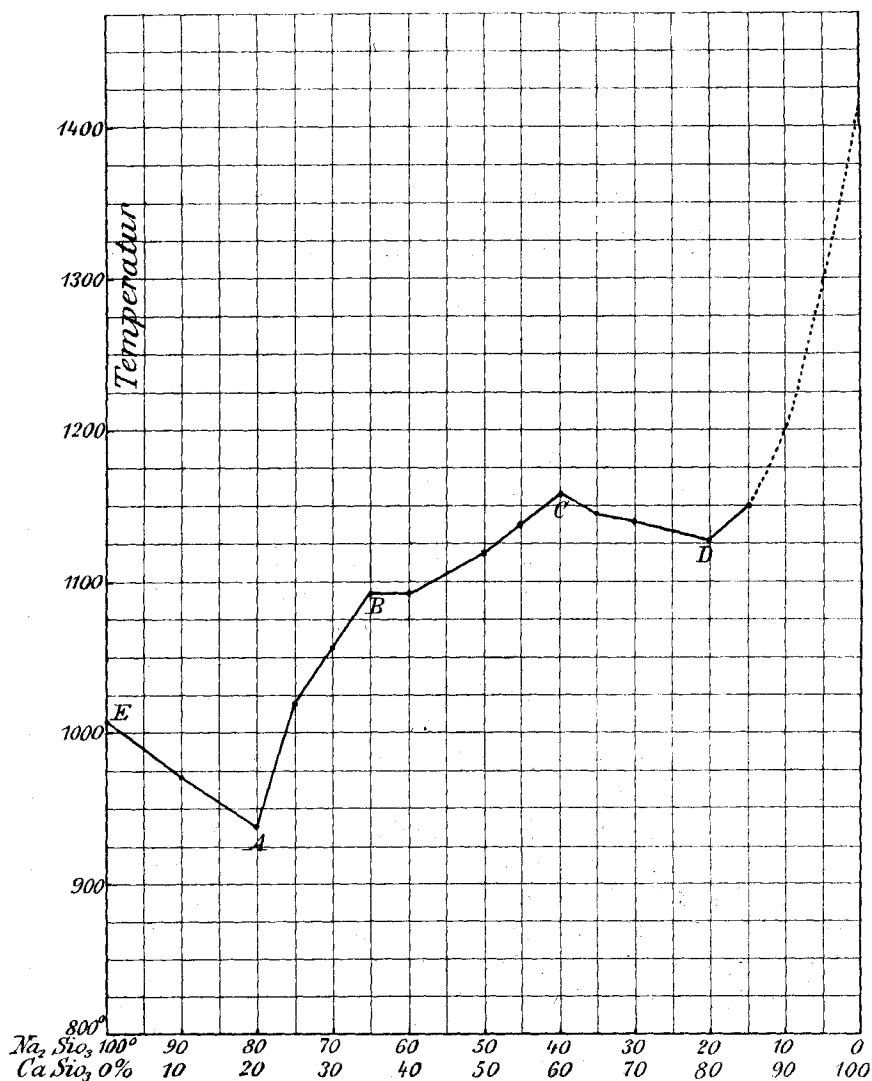
Mit 1 Figur im Text.

Auf Anraten des Herrn Prof. G. TAMMANN sollte die Frage entschieden werden, ob die Stoffe CaSiO_3 und Na_2SiO_3 Verbindungen miteinander eingehen und welche Zusammensetzung dieselben haben. Die Schmelzen der Mischungen beider Stoffe krystallisieren leicht; durch Zufügen nicht erheblicher Mengen von Kieselsäureanhydrid zu denselben nimmt ihr spontanes Krystallisationsvermögen schnell ab, so daß bei einem Überschufs von 10% SiO_2 keine der Mischungen von CaSiO_3 und Na_2SiO_3 bei der Abkühlung von ca. 30 g im Platintiegel nach Abstellung des Gebläses krystallisiert. Man ersieht, daß man einer schnell krystallisierenden Mischung von gesättigten Silikaten nur einen Überschufs von Kieselsäureanhydrid hinzuzufügen braucht, um bei ihrer Abkühlung Gläser zu erhalten.

Zur Feststellung der Verbindungen von CaSiO_3 und Na_2SiO_3 wurden die Schmelzpunkte (Krystallisationstemperaturen) von Mischungen beider Stoffe bestimmt, um aus eventuellen Maximas auf der Kurve der Schmelzpunkte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung Schlüsse auf die Existenz von Doppelsalzen zu ziehen.

Na_2SiO_3 konnte leicht durch Zusammenschmelzen der nötigen Mengen von reinem Na_2CO_3 und SiO_2 krystallisiert dargestellt werden. Die Darstellung von CaSiO_3 durch Zusammenschmelzen von CaO und SiO_2 in größerer Menge gelang nicht. In kleinerem Maßstabe — etwa bis 30 g — gelang es CaSiO_3 , wie weiterhin beschrieben ist, darzustellen. Infolgedessen wurden die zu untersuchenden Mischungen durch Zusammenschmelzen der nötigen Mengen

Na_2CO_3 , SiO_2 und CaO in einem Platintiegel dargestellt. Das Schmelzen ging leicht von statten. Um eine bessere Mischung zu erreichen, wurde die Schmelze nach dem Erkalten gepulvert und



nochmals geschmolzen; zur Untersuchung gelangten nur zweimal geschmolzene Mischungen.

Vor und nach den Bestimmungen wurde aus folgenden Gründen keine Analyse der betreffenden Mischungen unternommen. Die mög-

lichst gereinigten Stoffe waren genau abgewogen. Es konnte ihre Zusammensetzung sich nur durch Verflüchtigung von Na_2O bei hoher Temperatur ändern. Der Versuch hat aber gezeigt, daß die Verflüchtigung unerheblich ist. Die Mischung, welche 50% CaSiO_3 enthielt,¹ hat bei einer Temperatur, die höher als der Schmelzpunkt ist, binnen 1 Stunde 35 Minuten nur 0.2% ihres Gewichtes verloren. Das reine Na_2SiO_3 verliert dagegen bei einstündiger Erhitzung bis zu einer Temperatur, die den Schmelzpunkt übersteigt, schon 4.8%. Eine Mischung von 75% Na_2SiO_3 und 25% CaSiO_3 änderte ihren Krystallisationspunkt nach mehrmaliger Krystallisation und Schmelzung nicht merklich. Da auch die Wiederholung der Schmelzpunktsbestimmungen nicht länger als 1 Stunde dauerte, so haben die Konzentrationsänderungen, verursacht durch Verdampfungsverluste, keinen merklichen Einfluß auf den Schmelzpunkt.

Zum Schmelzen diente ein kleiner FOURQUIGNONScher Ofen. Das Gebläse wurde durch eine Wasserstrahlluftpumpe mit erhitzter Luft, die durch eine glühende Kupferspirale strich, getrieben. Mit dieser Einrichtung gelingt es, Temperaturen von 1400° zu erreichen.

Die Messung der Temperaturen wurde mittels eines Thermoelementes nach LE CHATELIER von der Firma HERAEUS, ausgeführt. Die Drähte des Thermoelementes waren durch eine Porzellanröhre mit doppeltem Kanal vor der Berührung mit den Verbrennungsgasen geschützt. Die Lötstelle des Thermoelementes war in eine dünne, unten zugeschmolzene Platinhülse von 1 g Gewicht und 4 mm Durchmesser geführt, und durch Porzellan vor der Berührung mit der Hülse geschützt.² Bei den Temperaturbestimmungen tauchte das Thermoelement in die Schmelze, wobei man darauf achtete, daß die Hülse den Boden des Tiegels nicht berührte.

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurden die Kurven der Abkühlungsgeschwindigkeit für je 30 g der Mischungen mit dem Thermoelement aufgenommen, wobei die Temperatur alle 10 oder 5 Sekunden notiert wurde. Der Eintritt der Krystallisation macht sich bei kleinen Unterkühlungen durch ein Konstantbleiben der Temperatur während 30—60 Sekunden bemerkbar. Tritt eine größere Unterkühlung ein, so steigt nach Eintritt der Krystallisation die Temperatur zuweilen um 100° , um nach ca. 30 Sekunden zu

¹ Die Prozente hier, wie auch später, sind die Gewichtsprozent.

² Über die Fehlerquellen bei diesen Bestimmungen siehe: DÖLTER, *Tscherm. Mittg.* 20, 113; HOLBORN und WIEN, *Wied. Ann.* 47, 117.

fallen. Das Maximum, bis zu dem die Temperatur stieg, oder die Temperatur, welche sich 30—60 Sekunden konstant hielt, wurden als Schmelzpunkte der Mischungen notiert. Die Abweichungen der beobachteten Schmelzpunkte von einander betrugen in der Regel nicht mehr als 6°.

Folgende Tabelle und das Diagramm geben die erhaltenen Resultate:

Tabelle 1.

Zusammensetzung der Mischungen		Schmelzpunkte	Bemerkungen
% Na_2SiO_3	% CaSiO_3		
100	0	1007	Punkt E
90	10	970	
80	20	938	Punkt A
75	25	1022	
70	30	1060	
65	35	1090	Punkt B
60	40	1090	
57.5	42.5	1098	
50	50	1118	
45	55	1138	
40	60	1160	Punkt C
35	65	1146	
30	70	1142	
20	80	1128	Punkt D
15	85	1150	
0	100	höher als 1400	

Der Schmelzpunkt des reinen CaSiO_3 wurde nicht bestimmt, weil derselbe über 1400° liegt. Die Temperatur, bei der sich CaSiO_3 aus CaO und SiO_2 bildet, liegt bei 1444°.¹ Mit dem Gebläse konnten aber nur Temperaturen bis 1400° erreicht werden. Um noch höhere Temperaturen zu erreichen, wurde der Ofen statt mit Leuchtgas, mit Acetylen geheizt.² Die bei dieser Heizung erreichte Temperatur liegt viel höher als der Schmelzpunkt des Pt; ungefähr 30 g $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ -Mischung war in einigen Augenblicken zu einer durchsichtigen flüssigen Masse geschmolzen, dabei war

¹ v. JÜPTNER, Siderologie I, S. 251.

² Über die Verwendbarkeit des Acetylens für höhere Temperaturen, siehe LE CHATELIER, *Compt. rend.* 121, 1144.

aber auch der Platintiegel beschädigt und das Platindreieck aus ca. $\frac{3}{4}$ mm dickem Drahte geschmolzen. Schon einmal geschmolzenes CaSiO_3 schmilzt bei niedriger Temperatur, die jedoch etwas höher ist als 1400° . Infolgedessen mußte man auch zu der Bestimmung des Schmelzpunktes des CaSiO_3 Acetylen verwenden, was für das Thermoelement nicht ohne Gefahr wäre. Den Schmelzpunkt des natürlichen CaSiO_3 -Wollastonits¹ dem des künstlichen CaSiO_3 gleichzusetzen, ist nicht erlaubt, erstens weil die Bestimmung des Schmelzpunktes des Wollastonits sich auf ein Mineral bezieht, welches schwer chemisch homogen zu erhalten ist und durch die Beimengungen im Wollastonit sein Schmelzpunkt zu niedrig gefunden werden, muß und zweitens, weil das künstliche und natürliche CaSiO_3 polymorphe Modifikationen eines und desselben Stoffes sind.² Beim Versuch, den Schmelzpunkt der 90% CaSiO_3 -haltigen Mischung zu bestimmen, wurde keine Diskontinuität in der Abkühlungskurve gefunden, obwohl die Schmelze vollkommen krystallisierte.

Die Kurve der Schmelzpunkte nach der Konzentration hat ein Maximum bei C, welches der Temperatur 1160° und der 60%igen (CaSiO_3)-Mischung entspricht. Diesem Punkte müßte eine bestimmte Verbindung entsprechen; in der Tat ist die Zusammensetzung der Mischung des maximalen Schmelzpunktes $2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3.2\text{CaSiO}_3$ sehr nahe der Zusammensetzung der Verbindung: $2\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{CaSiO}_3$, welcher ein Gehalt von 58.8% CaSiO_3 entspricht. Der aus der 60%igen Mischung angefertigte Dünnschliff läßt nur eine Art von Krystallen erkennen, nämlich Tafeln von polysynthetischen monoklinen Zwillingen mit wenig glasigen Partien. Vermittelst Methylenjodid wurde die 60% CaSiO_3 enthaltende krystallinische Masse in einen schweren Teil mit dem spez. Gewichte 2.830 (die Menge desselben betrug ca. 75%) und in einen leichteren Teil vom spez. Gew. von 2.827—2.825, zerlegt. Die Analyse des schwereren Teiles, der durch HCl leicht zersetzt wurde, ergab: 57.41% CaSiO_3 und 42.18% Na_2SiO_3 .

Die Untersuchung der 55%igen Mischung ergab folgende Resultate: Das spezifische Gewicht des schweren Teiles betrug 2.831 und das des leichteren Teiles 2.825—2.815. Die Analyse des schwereren Teiles ergab: 59.07% CaSiO_3 und 42.17% Na_2SiO_3 .

¹ Liegt etwas höher als 1232° . DOELTER, l. c.

² BOURGEOIS, *Ann. Chim.* 5, 29; DOELTER, *Neues Jahrb. f. Mineral.* 1886 I. Ein Dünnschliff, angefertigt aus dem von mir dargestellten CaSiO_3 , zeigte zahlreiche hexagonale Krystalle, während der Wollastonit monoklin krystallisiert.

Die Trennung der 65% CaSiO_3 enthaltenden Mischung gab gegen $\frac{1}{4}$ eines etwas schwereren Teiles vom spez. Gew. 2.826, für den die Analyse 64.22% CaSiO_3 ergab. Der etwas leichtere Teil enthielt 64.40% CaSiO_3 .

Aus diesen Daten folgt wohl, daß sich bei der Abkühlung der Mischungen von 60—80% CaSiO_3 nicht die reine Verbindung $2\text{Na}_2\text{SiO}_3, 3\text{CaSiO}_3$ ausscheidet, sondern Mischkrystalle dieser mit CaSiO_3 ; von 60—40% CaSiO_3 scheiden sich vielleicht Mischkrystalle jener Verbindung mit der Verbindung $3\text{Na}_2\text{SiO}_3, 2\text{CaSiO}_3$ aus.

Dem Schnittpunkt der Kurvenstücke AB und BC würde ein eutektischer Punkt, in dem die Schmelze mit den Verbindungen $2\text{Na}_2\text{SiO}_3, 3\text{CaSiO}_3$ und $3\text{Na}_2\text{SiO}_3, 2\text{CaSiO}_3$ (mit 38.8% CaSiO_3) im Gleichgewicht wäre, entsprechen. Die Existenz der letzten Verbindung beweist wohl folgender Versuch, dieselbe zu isolieren. Die 30 und 35% CaSiO_3 enthaltenden Schmelzen wurden 1 Stunde lang mit Wasser gekocht; die 30%ige Schmelze hinterließ 72.4% unlöslichen Rückstandes und die 35%ige Mischung 85.3%. Die Analyse beider Rückstände ergab:

Für d. unlös. Rest d. 30%ig. Mischung. Für d. unlös. Rest d. 35%ig. Mischung.

CaSiO_3	38.91	CaSiO_3	38.33
Na_2SiO_3	53.56	Na_2SiO_3	55.46
SiO_2	7.03	SiO_2	6.91
	<hr/> 99.50		<hr/> 100.70

Nach Abzug der freien Kieselsäure ergibt sich für CaSiO_3 41.96 bzw. 40.86%, während der Verbindung $3\text{Na}_2\text{SiO}_3, 2\text{CaSiO}_3$ 38.8% entsprechen würden.

Die Annahme beider Verbindungen: $3\text{Na}_2\text{SiO}_3, 2\text{CaSiO}_3$ und $3\text{CaSiO}_3, 2\text{Na}_2\text{SiO}_3$ genügt, um die Schmelzkurve von 0—85% CaSiO_3 zu deuten. Das Kurvenstück EA entspricht der Ausscheidung von krystallisierten Na_2SiO_3 . Der Punkt A ist ein eutektischer, in dem die Schmelze von einer Zusammensetzung, der seine Abszisse entspricht, mit krystallisiertem Na_2SiO_3 und krystallisiertem $3\text{Na}_2\text{SiO}_3, 2\text{CaSiO}_3$ im Gleichgewicht wäre. Das Kurvenstück AB entspricht der Ausscheidung der Verbindung $3\text{Na}_2\text{SiO}_3, 2\text{CaSiO}_3$ und der Punkt B einem eutektischen Punkt, in dem die Schmelze der Zusammensetzung, die dem Punkte B entspricht, im Gleichgewicht mit den beiden Verbindungen $3\text{Na}_2\text{SiO}_3, 2\text{CaSiO}_3$ und $2\text{Na}_2\text{SiO}_3, 3\text{CaSiO}_3$ ist. Der maximale Punkt C entspricht dem Schmelzpunkte der Verbindung $2\text{Na}_2\text{SiO}_3, 3\text{CaSiO}_3$ und im eutektischen Punkt D wären die

Mischkrystalle dieser Verbindung mit CaSiO_3 , krystallisiertes CaSiO_3 und die Schmelze, welche 80% CaSiO_3 enthält, im Gleichgewicht.

Außer den Bestimmungen der Schmelzpunkte der Mischungen Na_2SiO_3 mit CaSiO_3 , wurde auch der Einfluss, welchen die allmähliche Zugabe überschüssiger SiO_2 auf den Schmelzpunkt des Na_2SiO_3 und einiger Mischungen ausübt, untersucht. Die Resultate sind in folgender Tabelle (Tab. 2) zusammengestellt:

Tabelle 2.

$\frac{\text{°}}{\text{°}}$ Na_2SiO_3	$\frac{\text{°}}{\text{°}}$ CaSiO_3	2.5	3.7	5.0	6.0	6.5	7.0	7.5	9	13
100	0	942	920	862		820		—		
80	20	990		980	978			—		
70	30	1052		1052	1040			—		
40	60	1158		1180	1168		1160	1138	1142	—

Die ersten zwei vertikalen Reihen geben die Zusammensetzung der Mischungen; die erste horizontale Reihe gibt die hinzugefügte Menge von SiO_2 in Prozenten; in allen übrigen sind die entsprechenden Schmelztemperaturen eingefügt. Das Zeichen — bedeutet, daß der Schmelzpunkt der entsprechenden Mischung nicht bestimmt werden konnte, weil die Schmelze auch bei langsamer Abkühlung glasig erstarrte.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ruft die Zugabe von SiO_2 nur beim Na_2SiO_3 eine Erniedrigung des Schmelzpunktes hervor. Die Mischungen krystallisieren dagegen entweder bei derselben Temperatur, oder sogar bei höherer, um nach weiterer Zugabe von SiO_2 ihren Schmelzpunkt zu erniedrigen. Man müßte also annehmen, daß bei den an CaSiO_3 reicheren Mischungen die SiO_2 sich in der krystallisierten Verbindung $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{CaSiO}_3$ löst.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. G. TAMMANN und Herrn Prof. Dr. LOEWINSON-LESSING meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Jurjew-Dorpat, im Februar 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 1903.