

Bezeichnung des Minerals	Absolutes Gewicht in g	Werte für das spez. Gewicht		Angaben für D nach Kobell's Mineralogie
		frühere Messung	neue Messung	
Kalkspat	1,550	2,72	2,72	2,7
" (stärker verunreinigt)	1,386	2,95	2,95	2,7
" 2 Bruchstücke (a+b)	2,832	2,70	2,68	2,7
" a	1,368	2,70	2,70	2,7
" b	1,456	2,70	2,69	2,7
Epidot	1,052	—	3,37	3,2—3,4
Quarz (etwas verunreinigt) .	5,22	—	2,56	2,65
Natürliches Glas	2,930	—	2,29	—
Hornblende (etwas verunreinigt)	4,77	—	3,22	3,2
Augit (etwas verunreinigt) .	6,50	—	3,13	3,15—3,4
Gips	5,40	—	2,22	2,2—2,4
Schwerspat	6,63	—	4,45	4,3—4,7
"	3,73	—	4,39	4,3—4,7

Gewichtsvergleichungen:

1 g = 1,000 2 g = 2,000 3 g = 2,997

3 g = 3,003 5 g = 5,000 7 g = 6,990 10 g = 9,990 Teile der Skala.

zweite Dezimalstelle in den meisten Fällen nur wenig schwankte. Diese Genauigkeit reicht aber für alle Bestimmungen, die mit kompakten Stücken vorgenommen werden, völlig aus. Ich möchte noch bemerken, daß es mir mit dieser Wage gelungen ist, 20, ja selbst 30 Dichtebestimmungen im Laufe einer Stunde auszuführen.

Ich glaube richtig zu vermuten, daß sich diese Wage bei Dichtebestimmungen von Mineralien, Gesteinen, Baumaterialien, Kohlen usw. gut bewähren wird; auch hoffe ich, daß sich diese Wage unter den Mineralogen, Petrographen und auch den Herren vom Baufache so viele Freunde erwerben wird, daß sie bald in keinem der in Frage kommenden Laboratorien fehlt.

München, 24. Februar 1910.

Ueber einen Rührapparat, der die Herstellung der Gleichgewichte in kristallisierenden Schmelzen befördert.

Von R. Nacken in Berlin.

Mit 4 Textfiguren.

Bei der Ausarbeitung von Erstarrungs- und Umwandlungsdiagrammen für Gemische salzartiger Verbindungen werden die Resultate der thermischen Analyse zuverlässiger, wenn durch

hinreichendes Durchröhren der erstarrenden Schmelzen die Einstellung der Gleichgewichtsznstände befördert wird. Obgleich bei jeder Abkühlungskurve der Einfluß des Rührens auf die Schärfe der Knicke und Haltepunkte beobachtet werden kann, existiert noch keine handliche Vorrichtung, die ein intensives Durch-

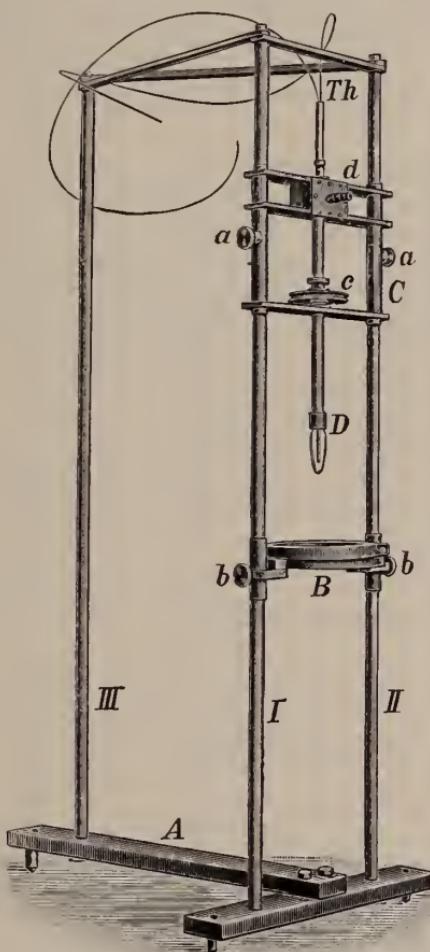


Fig. 1. Rührapparat für Schmelzversuche.

röhren der kristallisierenden Mischungen gestattet. Meist werden die Schmelzen, die durch mehrmaliges Umschmelzen und Umgießen durchgemischt worden sind, mit dem Schutzrohr des Thermoelementes gerührt. Abgesehen davon, daß es hierdurch unmöglich gemacht wird, die Lötstelle des Thermoelements bei verschiedenen Versuchen an der gleichen Stelle in der Mischung zu fixieren, ist

dies Röhren bei Salzen, die zu Unterkühlung neigen, nicht ausreichend. Bei ungeschütztem Thermoelement wird wohl ein Platinendraht verwendet, doch ist bei höheren Temperaturen ein Anschweißen des Drahtes an die Tiegelwandung oder an das Thermo-element nicht zu vermeiden.

Von G. GRUBE¹ ist ein umgebogener Ring als Rührer vorgeschlagen. Indessen hebt man mit einem solchen leicht die Schmelzen aus dem Gefäß heraus, besonders wenn sie viskos sind.

Ich möchte in folgendem ein Modell eines Rührapparats beschreiben, das in einer Reihe von Untersuchungen² erprobt worden ist.

I. Beschreibung des Rührapparates. — Die Anordnung der einzelnen Teile des Rührers, wie er von der Firma R. Fuess in Steglitz ausgeführt wurde, ist aus Fig. 1 ersichtlich.

In die Enden eines gußeisernen T-Stückes A sind die Messingstangen I, II und III eingeschraubt, deren obere Enden durch eiserne Schienen starr miteinander verbunden sind.

An den Stangen I und II lassen sich verschieben der Träger C für den Rührer und das Thermoelement Th, sowie ein Untersatz B für den Schmelzofen.

Der Untersatz B, ein Ring von ca. 20 cm Durchmesser, lässt sich durch Klemmschrauben (6,6) in beliebiger Höhe feststellen, je nachdem ein elektrischer Ofen oder ein Gasgebläse benutzt wird.

Der Träger C der Rührvorrichtung und des thermometrischen Apparates ist schematisch im Durchschnitt in Fig. 2 dargestellt.

An die auf den Stangen I und II verschiebbaren Rohre R₁ und R₂, die durch Klemmen aa feststellbar sind, sind die Leisten e₁, e₂ und e₃ horizontal befestigt. Die oberste e₁ trägt eine Hülse h, die, mit einer konischen Schraube versehen, zum Befestigen des Schutrohrs³ g für das Thermoelement Th dient. g ist ein doppelt durchbohrtes Rohr aus Porzellan oder

¹ G. GRUBE, Zeitschr. f. anorg. Chem. **44**, p. 117. 1905. Vergl. R. RUER, Metallographie i. element. Darst, Leipzig 1907, p. 283.

² R. NACKEN, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. **24**, p. 8. 1907. Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen. 1907, p. 1—12. — H. MÜLLER, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. **30**, p. 1—54. 1909. — A. WOLTERS, N. Jahrb. f. Min. etc. **30**, p. 55—96. 1909. — B. KARANDÉEFF, Dies. Centralbl. 1909, No. 23, p. 728—733.

³ Die Rohre aus MARQUARDT'scher Masse wurden von der Kgl. Porzellanmanufaktur in Berlin bezogen. Geeignete Abmessungen sind für Rohr g: Länge 400 mm, Durchmesser 6 mm, 2 Durchbohrungen zu 1 mm Durchmesser; für Rohr f: Länge 300 mm, innerer Durchmesser 8, äußerer 12 mm, am verdickten Ende äußerer Durchmesser 18 mm.

MARQUARDT'scher Masse. Es kann leicht bei Bedarf durch ein einseitig geschlossenes Schutzrohr ersetzt werden.

Um das Rohr *g* ist drehbar angeordnet ein weiteres Rohr *f* aus gleicher Masse. Es läuft in den Lagern *m* und *m'*, die in den Leisten *e₂* und *e₃* liegen. Mit dem Lager *m'* ist starr verbunden ein Triebraad *c*, welches durch eine konische Schraubenmutter *o* auf dem Rohr *f* festgeklemmt werden kann. Rohr *f* besitzt an einem Ende einen Wulst *D* mit 2 diametral gegenüber-

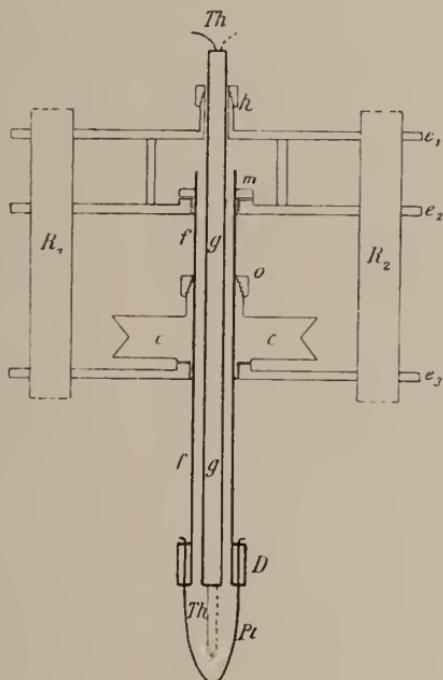


Fig. 2.

liegenden Durchbohrungen oder Einschnitten, in denen ein V-förmig gebogener Rührer aus Platindraht durch einen feuerbeständigen Kitt befestigt wird.

Der Platindraht muß eine Stärke von 2 mm besitzen, da bei hohen Temperaturen das Metall weich wird und ein dünner Draht sich leicht verbiegt. Am besten paßt man seine Form der des Tiegels an, so daß er sich beim Drehen dicht an der Wandung vorreibewegt. Zweckmäßig wählt man daher konisch zulaufende Tiegel, die auch den Vorteil besitzen, daß die Lötstelle des Thermoelements in der Mitte des Regulus zu sitzen kommt. Werden Stoffe untersucht, die Platin angreifen, so läßt sich das Metall durch ein Porzellanrohr ersetzen.

Diese Anordnung ermöglicht, die Lötstelle des Thermoelements stets an gleicher Stelle in der Schmelze zu fixieren; was bei vergleichenden Messungen (Kristallisierungs- und Umwandlungswärmen, spezifische Wärmen, Zeitdauer der eutektischen Kristallisation) von Vorteil ist.

Ein Wärmeabfluß durch den Rührer ist nicht zu befürchten, da die Rohre f und g schlechte Wärmeleiter sind. Außerdem wird ein großer Teil des Rührers miterwärmst, da das Rohr f bis über den Wulst D in den Ofen eintaucht.

Die Stellung des Rührers in der Schmelze wählt man am besten so, daß die sich an den Tiegelwänden und an der Oberfläche absetzenden Kristalle durch den sich drehenden Platindraht losgerissen und in der Schmelze verteilt werden. Auch läßt sich durch Versuche leicht die Reibung der Transmission auf der Rolle c so abmessen, daß der Rührer automatisch still steht, sobald der größte Teil der Schmelze auskristallisiert ist.

Der Zwischenraum zwischen den Rohren f und g ist ausreichend um Impfkeime in die Schmelze zu bringen. Sie gelangen mit Sicherheit auf die Oberfläche der Schmelze und werden durch den Rührer in ihr verteilt.

Schließlich läßt sich leicht eine Vorrichtung anbringen, die gestattet, Schmelzungen in indifferenter Atmosphäre auszuführen. Hierzu wird der Lagerring von m durch einen Kitt mit dem Rohr f luftdicht verbunden und zwischen die Leisten e₁ und e₂ ein allseitig geschlossener Raum so angebracht, daß das durch die Düse d (Fig. 1) eintretende Gas gezwungen wird, zwischen g und f zum Schmelzraum zu strömen. —

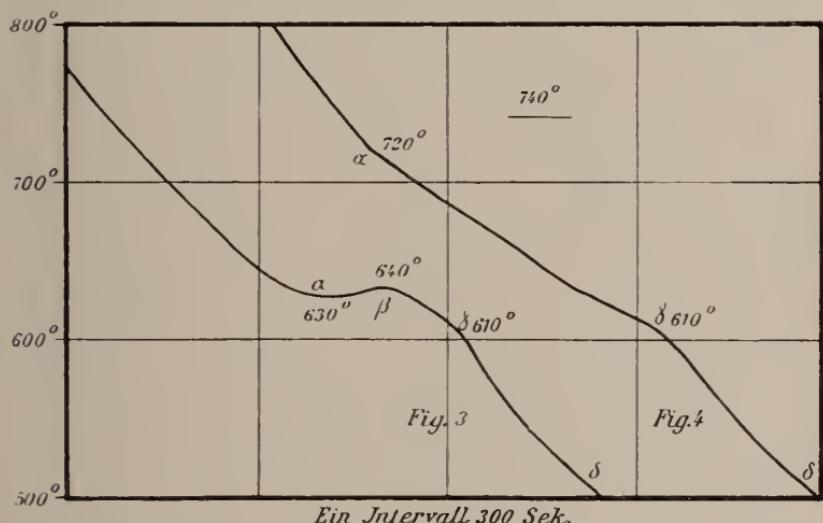
Die Wiedergabe einiger unter verschiedenen Bedingungen aufgenommenen Abkühlungskurven möge den Einfluß des Rührers auf die Kristallisation eines Stoffes zeigen, dessen Schmelze eine große Viskosität besitzt.

II. Abkühlungskurven von geschmolzenem Bleiorthosilikat, Pb₂SiO₄. — Wird PbO und SiO₂ im molekularen Verhältnis 2 : 1 zusammengeschmolzen, so erhält man eine bei 900° leichtflüssige homogene Phase. Kühlt man sie schnell ab, z. B. an freier Luft im Platintiegel, so wird sie allmählich zäher, bis schließlich ein gelbliches Glas entsteht. Zu den Versuchen wurde ca. 50 g Substanz benutzt.

Bei langsamer Abkühlung dagegen beginnt in der Nähe von 630° spontan die Kristallisation. Die Abkühlungskurve Fig. 3 veranschaulicht die Vorgänge in einer Schmelze bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 24° in 1 Minute. Bei 650° ungefähr verlangsamt sich die Geschwindigkeit, die bei 630° gleich Null wird. Die Kristallisation schreitet in der Schmelze nur langsam fort, wohl infolge der großen Zähigkeit. Immerhin wird noch so viel Kristallisationswärme frei, um die Temperatur des Regulus

um 10° zu erhöhen. Temperaturkonstanz wird indessen nicht erreicht. Von 640° , β , sinkt die Temperatur erst langsam bis 610° , γ , von da in gewöhnlicher Weise bis δ , wo der Versuch unterbrochen wurde.

Daß der Knick $\alpha \gamma \delta$ in Fig. 3 nicht der Erstarrungstemperatur des Orthosilikats entspricht, zeigt ein anderer Versuch mit derselben Mischung. Die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug bei 750° 30° in einer Minute. Bei ca. 730° wurde der Schmelze Keime des kristallisierten Silikats zugesetzt. Bei 720° macht sich die dadurch eingeleitete Kristallisation auf der Abkühlungskurve bemerkbar durch die infolge der freiwerdenden Kristallisationswärme



Abkühlungskurven von geschmolzenem Bleiorthosilikat, dessen Schmelztemperatur bei 740° liegt.

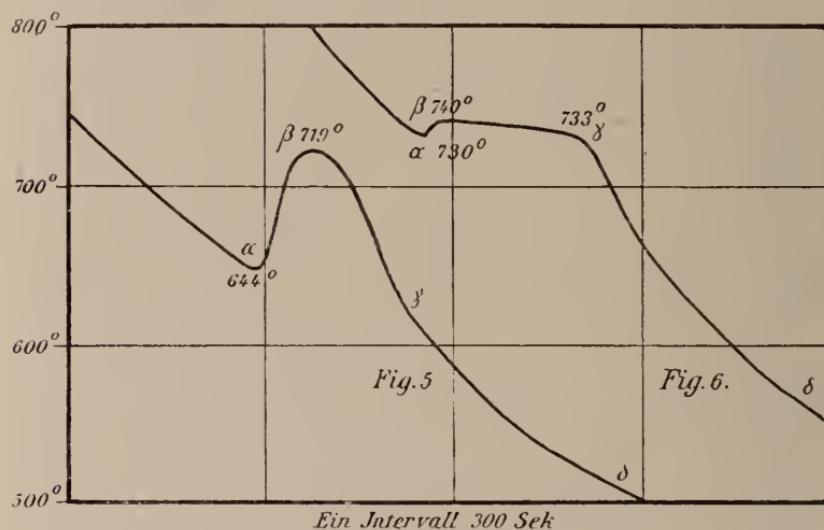
Fig. 3. Die spontane Kristallisation von Pb_2SiO_4 erfolgt ohne Rühren bei ca. 630° .

Fig. 4. Die durch Impfen bei 720° hervorgerufene Kristallisation erstreckt sich ohne Rühren über ein Intervall von 720 bis 610° .

bedingte Verlangsamung der Abkühlungsgeschwindigkeit auf 16° in einer Minute. Die Kristallisation scheint sich über ein Intervall zu erstrecken, denn erst bei ca. 610° beginnt die Temperatur wieder schneller zu fallen (Abkühlungsgeschwindigkeit bei 550° ca. $24^{\circ}/\text{min.}$, $\gamma - \delta$).

Der Einfluß des Rührens zeigt sich deutlich an den Kurven Fig. 5 und 6. Fig. 5 entspricht der Kurve Fig. 3 und läßt den Einfluß auf die spontane Kristallisation erkennen. Es wurde von 900° ab mit ziemlicher Geschwindigkeit gerührt. Die Kristallisation setzt bei 644° ein. Offenbar wird durch den

Rührer außer für die Verteilung der Kristallisationszentren auch für einen guten Wärmeausgleich in der Schmelze gesorgt, denn es erfolgt ein plötzliches Ansteigen der Temperatur um ungefähr 70° auf 719° . Indessen ist die Unterkühlung zu groß gewesen, um die Temperatur des Systems auf die Kristallisationstemperatur von $Pb_4 Si O_4$ zu bringen. Denn ohne Temperaturkonstanz zu erreichen sinkt von 719° an die Temperatur zunächst schnell, darauf langsamer entsprechend den Zweigen β , γ und δ .



Unter Rühren aufgenommene Abkühlungskurven von Bleiorthosilikat.

Fig. 5. Die spontane Kristallisation tritt bei 644° ein, dann erfolgt eine plötzliche Temperatursteigerung um ca. 70° .

Fig. 6. Bei gleichzeitigem Impfen erhält man die für eine Verbindung charakteristische Abkühlungskurve mit ausgeprägtem Haltepunkt bei 740° .

Die Erstarrungstemperatur erhält man erst, wenn gleichzeitig geimpft und gerührt wird. Fig. 6 zeigt eine Abkühlungskurve einer Mischung, bei der unter beständigem, intensivem Rühren von 750° ab mit Kristallkeimen geimpft wurde. Die durch Kristallisation freiwerdende Wärmemenge macht sich bei 730° , α , bemerkbar. Die Temperatur steigt um 10° auf 740° und bleibt hier eine Zeitlang fast konstant. Innerhalb 3 Minuten sinkt die Temperatur des Systems nur um ca. 7° , β bis γ ; von 733° ab ist der Verlauf der Kurve wieder ein stetiger.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die Schmelztemperatur mit Hilfe von Abkühlungskurven bestimmt werden kann auch bei viskosen Stoffen, wenn außer durch Impfen noch durch ein kräftiges Rühren erstarrenden Schmelzen für die Einstellung des

stabilen Gleichgewichts zwischen Schmelze und Bodenkörper gesorgt wird. —

Das System $PbO - SiO_2$ wurde untersucht von S. HILPERT und P. WEILLER¹ und von H. C. COOPER, L. J. CHAW, N. E. LOOMIS². HILPERT und WEILLER erhielten eine Erstarrungskurve, die für die Existenz nur des Metasilikats sprach, COOPER und seine Mitarbeiter teilen Knrenzüge mit, auf denen zwei Maxima die Existenz des Ortho- und des Metasilikats nachweisen. Die Erstarrungstemperatur von Pb_2SiO_4 wurde bei 746° mit Hilfe von Erhitzungskurven bestimmt.

Aus der Form der in Fig. 6 mitgeteilten Abkühlungskurve, ein Haltepunkt bei 640° , geht hervor, daß die Mischung $2PbO + SiO_2$ wie eine einheitliche Phase erstarrt. Durch diese Beobachtung wird die Existenz der Verbindung Pb_2SiO_4 bestätigt. —

Unerlässlich ist ein intensives Durchröhren der Schmelzen bei der Erstarrung von Mischkristallen. Hier unterscheidet man zwischen zwei Arten der Erstarrung: Entweder stellt sich Gleichgewicht ein zwischen Schmelzen und Bodenkörper oder nicht. Im ersten Fall erhält man als Endresultat homogene Mischkristalle, im andern Fall erhält man eine Serie von verschieden zusammengesetzten Mischkristallen. Die Herstellung der Gleichgewichtszustände ist nur möglich, wenn die erstarrende Schmelze stark gerührt wird. Treten in den Mischkristallen Umwandlungerscheinungen auf, so lassen sie sich nur dann deuten, wenn homogene Mischkristalle vorliegen. Über den Einfluß des Röhrens auf die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen von Mischkristallen aus Na_2SO_4 und K_2SO_4 habe ich kürzlich³ berichtet.

Berlin, Min.-petrogr. Institut d. Universität, April 1910.

¹ S. HILPERT und P. WEILLER, Chem. Ber. **42**. 2969. 1909.

² H. C. COOPER, L. J. CHAW, N. E. LOOMIS, Chem. Ber. **42** 3991. 1909.

³ R. NACKEN, Dies. Centralbl. No. 9. p. 262—271. 1910.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1910

Band/Volume: [1910](#)

Autor(en)/Author(s): Nacken Richard

Artikel/Article: [Ueber einen Rührapparat, der die Herstellung der Gleichgewichte in kristallisierenden Schmelzen befördert. 454-461](#)