

Die Schmelzerscheinungen und die umkehrbare Umwandlung des Calciumcarbonats.

Von

H. E. Boeke in Halle a. S.

Mit Taf. VII und 8 Textfiguren.

Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Einleitung	91
II. Vorrichtung und Versuchsanordnung.	
1. Prinzip	93
2. Mechanische Vorrichtung	93
3. Druckmessung	97
4. Temperaturerzeugung	97
5. Temperaturmessung	98
6. Kontrolle der Temperaturmessung bei hohem Druck . . .	99
III. Das Schmelzen des Calciumcarbonats und die Schmelzpunkts- erniedrigung in ihrer Abhängigkeit vom Dissoziationsgleich- gewicht in der Schmelze.	
1. Schmelzpunkt und Schmelzdruck des Calciumcarbonats . .	101
2. Die Schmelzpunktserniedrigung durch Dissoziation der Schmelze	104
3. Optische Untersuchung der Schmelzprodukte	111
IV. Die umkehrbare Umwandlung des Calciumcarbonats.	
1. Thermische Untersuchung	113
2. Optische Untersuchung	115
3. Schlußfolgerung	118
V. Calciumcarbonat als geologisches Thermometer	118
VI. Zusammenfassung der Ergebnisse	121

I. Einleitung.

Das ganze neunzehnte Jahrhundert hindurch sind Versuche über die Schmelzbarkeit des kohlen-sauren Kalkes ausgeführt worden. Nachdem sich JAMES HALL im Jahre 1790 diese Aufgabe gestellt

und — mit einer Unterbrechung bis zu HUTTON's Tod 1797 — bis 1805 immer wieder in Angriff genommen hatte, jedoch ohne sicheren Erfolg, haben v. RICHTHOFEN, GUSTAV ROSE und SIEMENS, A. BECKER und mehrere andere über entsprechende, aber stets vergebliche Versuche berichtet¹. Später, im Jahre 1892, gab LECHATÉLIER² an, eine Schmelzung des Calciumcarbonats bei einer Temperatur wenig unterhalb des Goldschmelzpunkts (1062,4⁰) erreicht zu haben. Die über diese Angabe zwischen JOANNIS³ und LECHATÉLIER⁴ geführte Diskussion machte es wahrscheinlich, daß die schon von ROSE und BECKER beobachtete Sammelkristallisation (Kornvergrößerung im festen Zustande) als Beweis einer Schmelzung angesehen worden war.

Gelegentlich eines Aufenthalts im Institut von Professor G. TAMMANN in Göttingen im Jahre 1906 machte ich eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand mit der von TAMMANN für Experimente unter hohem Flüssigkeitsdruck benutzten Vorrichtung. Es gelang zwar, Temperaturen bis 1400⁰ im Innern des Stahlrohrs zu erreichen, dieses zeigte sich jedoch wenig gasdicht und eine erhebliche Dissoziation des Carbonats konnte nicht vermieden werden. Ein schmelzflüssiger Zustand der Beschickung wurde damals nicht erreicht⁵.

Später ließ ich einen gasdichten Druckapparat zur Fortsetzung der Versuche anfertigen. Die Ausführung der Konstruktion erwies sich jedoch als mangelhaft. Einige mit dieser Vorrichtung gemachte Beobachtungen über die Sammelkristallisation von Kalkspat und Kalkstein veröffentlichten F. RINNE und ich gemeinsam⁶.

Durch die Erteilung der Erträgnisse der TRENKLE-Stiftung im Jahre 1910 ist es mir möglich geworden, die Untersuchung jetzt in größerem Maßstabe wieder aufzunehmen. Ich sage dem Vorstände der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte auch an dieser Stelle für das mir erwiesene Vertrauen meinen herzlichen Dank.

¹ Vergl. die ausführliche kritische Besprechung bei A. BECKER, TSCHERM. Mitt. 1886. 7. 122—145. Hier sind auch die HALL'schen Experimente eingehend angeführt.

² Compt. rend. 1892. 115. 817—820.

³ Compt. rend. 115. 934—936 u. 1296.

⁴ Compt. rend. 115. 1009.

⁵ Zeitschr. f. anorg. Chem. 1906. 50. 246—248.

⁶ TSCHERM. Mitt. 1908. 27. 393—398.

II. Vorrichtung und Versuchsanordnung.

1. **Prinzip.** Bei den früheren Schmelzversuchen mit kohlen-saurem Kalk (mit Ausnahme deren LECHATELIER's) wurde der Stoff in Porzellanröhren, Flintenläufe oder sonstige Stahlzylinder eingeschlossen und das Ganze ins Feuer gelegt. Ich ging dagegen von dem Prinzip aus, den Druck in einem kalt bleibenden Behälter herzustellen und innerhalb dieses durch einen kleinen elektrischen Ofen die erforderliche Temperatur zu erzeugen. In dieser Weise kann der Druck manometrisch gemessen werden, während die Temperatur durch ein druckfest isoliert eingeführtes Thermolement bestimmt wird. Ein beliebiger Kohlensäuredruck bis zur oberen Grenze von etwa 150 Atmosphären wird hergestellt durch Verbindung der Vorrichtung mit einem Zylinder flüssiger Kohlensäure. Diese hat bei Zimmertemperatur einen Dampfdruck von rund 50 Atm., höhere Drucke wurden erreicht durch Übergießen des in einem Blechmantel stehenden Zylinders mit heißem Wasser. Die Kohlensäureflaschen des Handels sind auf 190 Atm. geprüft, ich steigerte den Druck nicht über 120 Atm.¹ Beim Heizen des Ofens erhöht sich der Druck dann wenn gewünscht (durch weniger starkes Kühlen der Versuchsbombe) auch über 150 Atm.

Eine Dissoziation der Kohlensäure zu Kohlenmonoxyd und Sauerstoff ist nicht zu befürchten, weil der gespaltene Teil der Kohlensäure bei 10 Atm. und 1500° nur 0,2 % beträgt. Höherer Druck und niedrigere Temperatur verkleinert diese Zahl noch.²

2. **Mechanische Vorrichtung.** Die mechanische Vorrichtung³ ist in Fig. 1 im vertikalen Schnitt, in Fig. 2 horizontal durchgeschnitten gezeichnet. Die aus Gußstahl hergestellte Bombe hat 12 cm inneren Durchmesser und 1½ cm Wandstärke⁴. Rechts in Fig. 2 sind die sechs isolierten Durchgänge (zwei mittlere für die Stromleitung, die seitlichen für je ein Thermolement) nur schematisch angegeben. In Fig. 3 ist ein solcher Durchgang

¹ Bei ganz vollen Zylindern ist, wegen der starken Ausdehnung der Kohlensäure in der kritischen Gegend, Vorsicht geboten.

² NERNST und v. WARTENBERG, Zeitschr. f. phys. Chem. 1906. 56. 548.

³ Der Apparat wurde vom Universitätsmechaniker G. DONNER in Leipzig nach meinen Angaben gefertigt.

⁴ Kleine Undichtigkeiten, die sich auch im Stahlguß von dieser Stärke nicht vermeiden lassen, können leicht mit einer Paste aus Wasserglas und Asbest oder Ton von innen aus verstopft werden.

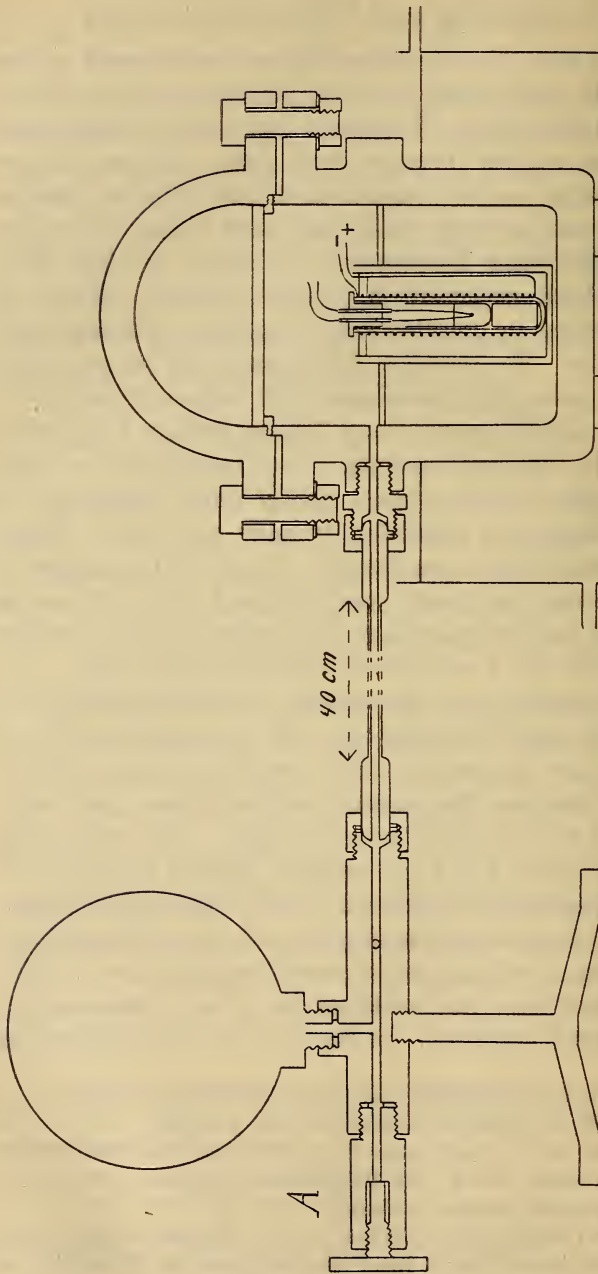


Fig. 1. Vorrichtung für Schmelzversuche bei hoher Temperatur unter Gasdruck. Vertikaler Schnitt.

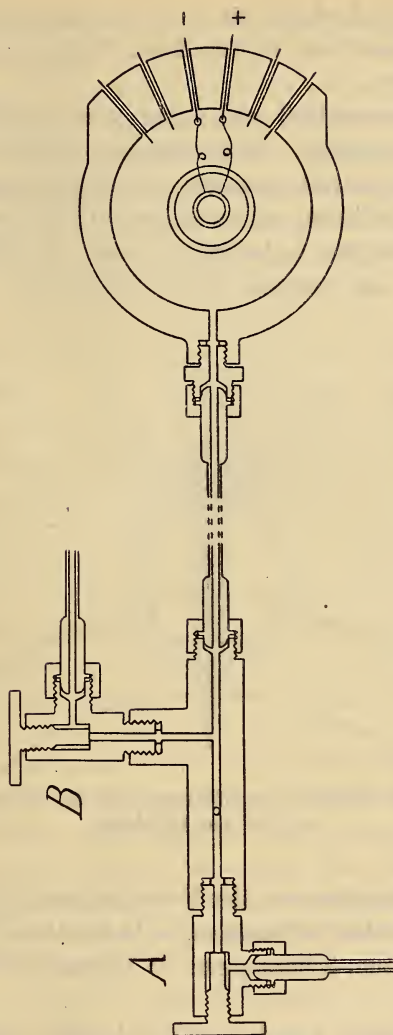


Fig. 2. Wie Fig. 1. Horizontaler Schnitt.

gezeichnet. Man sieht daraus, daß sich die druckfeste Isolierung außerhalb der Bombe, wo nur eine wenig erhöhte Temperatur herrscht, befindet. In einer kleinen Kammer ist eine Messingscheibe mit beiderseitig aufgesetztem Ring vorhanden. Diese Ringe werden mittels Aluminiumscheibchen (b, Fig. 3) auf die isolierenden Glimmerplatten (a) gepreßt. In der Messingscheibe sind 1 mm starke Drähte aus Reinplatin und Platin-10 % Rho-

dium bzw. die Kupferdrähte für die Stromzuleitung hart eingelötet; im übrigen werden diese Drähte durch Tonröhrchen und Specksteindüsen isoliert.

Der Bombenverschluß wird mittels eines Bleirings und zwölf Schrauben bewerkstelligt. Dieser Bleiring muß also in der Hauptsache den hohen Gasdruck aushalten, und zwar mit einer verhältnismäßig großen Oberfläche, weil bei kleineren Dimensionen der Bombe ein Schmelzen des Bleis zu befürchten wäre. Die Bleiringe werden durch Guß in eine passende Form hergestellt. Bei kräftigem

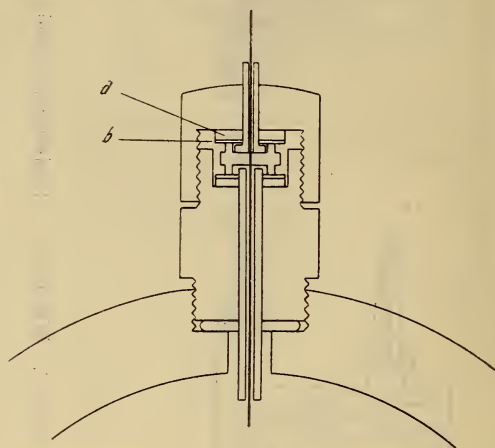


Fig. 3. Druckfeste isolierte Durchführung für die Thermoelementdrähte und für den Heizdraht.

Anziehen der Schrauben war der Verschluß auch bei den höchsten angewandten Drucken vollkommen. — In den Deckel ist ein Asbestboden eingelegt zum Schutz gegen die Wärmestrahlung und Konvektion.

Die Druckhähne A und B in Fig. 1 und 2 sind schematisch gezeichnet, weil solche Hähne fertig käuflich sind. Das Verbindungsstück an Hahn B führt entweder zu einem Kohlensäurezylinder, um gebrauchte Kohlensäure über 50 Atm. Druck wieder aufzufangen, oder ins Freie¹.

¹ Die Angaben von OETLING (TSCHEM. Mitt. 1898. 17. 344—350) über seine außerordentlich umständliche Konstruktion für Schmelzungen unter Gasdruck sind mir erst bekannt geworden, nachdem meine Vorrichtung schon längere Zeit in Betrieb war.

3. **D r u c k m e s s u n g.** Die Druckmessung geschah mittels eines **BOURDON**-Manometers bis 200 kg/cm^2 . Es wurde durch Vergleich mit einem Normalmanometer des physikalischen Instituts in Leipzig nachgeprüft, die Konstanz während der Versuche ergab sich aus den Ablesungen des Drucks in den Kohlensäurezylindern unter Berücksichtigung der Zimmertemperatur. Im nachfolgenden sind die Angaben in kg/cm^2 auf Atmosphären umgerechnet.

4. **T e m p e r a t u r e r z e u g u n g.** Für die elektrische Heizung kann der gewöhnliche Typus der Öfen mit Wickelung innerhalb oder außerhalb eines Porzellan- bzw. Magnesiumrohrs und freiem Versuchsraum für Einstellen des Platintiegels nicht verwendet werden. Die Wärmeleitfähigkeit der Kohlensäure unter hohem Druck ist eine so große, daß die Wärme bei dieser Anordnung am Tiegel entlang nach oben strömt und die Versuchssubstanz kaum erhitzt wird. Es wird deshalb der Platinheizdraht ($0,3 \text{ mm}$ stark) auf ein unten geschlossenes Porzellanrohr von 10 cm Länge, nur 15 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke gewickelt und der Tiegel mit Versuchssubstanz möglichst eng an der Porzellanwand anliegend angebracht. Derartige Tiegel stelle ich durch Schweißen aus dünnem Platinblech ($0,05 \text{ mm}$ Stärke) her. Nach beendetem Versuch werden die Tiegel aufgeschnitten, um den Schmelzkuchen frei zu gewinnen. Bei dieser Anordnung muß auf das Anbringen eines zweiten Thermoelements zum Ablesen der Ofentemperatur verzichtet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Carbonate beim Schmelzen und Umwandeln ist jedoch eine derart große, daß die Benutzung einer Differenzmethode bei der Temperaturmessung sich als entbehrlich erwies. Sehr wesentlich ist es, den Heizdraht durch Verkitten mit einer feuerfesten Masse festzulegen. Ich verwende dazu ungebrannte **MARQUARDT**'sche Masse, die durch Verreiben mit Wasser plastisch wird und beim nachherigen Trocknen fest haftet.

Das in dieser Weise hergestellte Heizrohr wird mit **MARQUARDT**-schem Pulver umgeben in ein weiteres Rohr gestellt und der Zwischenraum zwischen Ofen und Bombenwand mit ausgeglühtem Asbest ausgefüllt. Als Deckel des Heizrohrs diente ein $1\frac{1}{2} \text{ cm}$ langer Magnesiumzylinder mit Durchbohrungen für das Thermoelement. Ebenfalls wurde Magnesia als Untersatz des Tiegels verwendet.

Mit diesem Ofen können Bestimmungen bis 1600° ausgeführt werden. Der Stromverbrauch steigt auch bei 150 Atm. Kohlensäure-

druck nicht über 5 Amp. Wenn nötig, wird der untere Teil der Bombe in einem Wasserbade, der Deckel mit einem feuchten Tuche gekühlt.

5. *Temperaturmessung.* Die Temperaturmessung geschah mit einem von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften Thermoelement Platin — 90 % Platin 10 % Rhodium und DEPREZ D'ARSONVAL-Galvanometer von SIEMENS & HALSKE. Drähte von passender Länge werden innerhalb der Bombe mittels kleiner Messingschrauben auf die entsprechenden Drahtstücke der Durchführungen festgeklemmt und ebenfalls werden Thermo-elementdrähte für die Verbindung mit dem Galvanometer benutzt. Die zweite Kontaktstelle befindet sich somit am Galvanometer und hat Zimmertemperatur. Die zu einer bestimmten Temperatur gehörige E. M. K. des Thermoelements ist neuerdings bis zum Platin-schmelzpunkte (1755°) von R. B. SOSMAN¹ tabellarisch zusammengestellt auf Grund der sehr sorgfältigen Temperaturmessungen mit dem Stickstoffthermometer bis 1549° von DAY und SOSMAN. Entsprechend dieser Tabelle ist die auf dem Galvanometer abgelesene E. M. K. in die Temperatur der erhitzten Lötstelle übergeführt.

Um die Richtigkeit der Skalenteilung des Galvanometers nachzuprüfen, bestimmte ich den Schmelz- und Erstarrungspunkt von Chlornatrium (100,00 % Na Cl, KAHLBAUM „Zur Analyse mit Garantieschein“) mit Erhitzungs- und Abkühlungskurven, von Gold und von Palladium (von W. C. HERAEUS) nach der Drahtmethode. Die FRANKENHEIM'schen Kurven des Chlornatriums gaben scharf, mit Haltezeiten von 100—150 sec., den gleichen Punkt für Schmelzen und Erstarren. Beim Palladium zeigte es sich, daß der Verbindungsdraht selbst, nicht eine der Lötstellen mit den Thermoelementdrähten durchgeschmolzen war; die Methode ist also einwandfrei. Bei Wiederholungen wurden mit einer Genauigkeit innerhalb 1° dieselben Schmelzpunkte abgelesen. Gefunden:

	E. M. K. abgelesenen Millivolts	Schmelztemper. aus der E. M. K. berechnet nach der SOSMAN'schen Tabelle	Neueste Best. von DAY und SOSMAN ²
Chlornatrium.	7,32	799°	800°
Gold	10,28	1061	1062,4 ± 0,8
Palladium . .	16,09	1545	1549,5 ± 2,0

¹ Amer. Journ. of Sc. 1910. 30. 1—15.

² Zeitschr. f. anorg. Chem. 1911. 72. 1—10.

Dieser Befund gab keine Veranlassung, die Millivoltteilung des Galvanometers zu korrigieren.

Die Konstanz der erhitzten Thermoelementstücke wurde im Laufe der Untersuchung öfters kontrolliert durch den Schmelzpunkt des reinen Chlornatriums.

6. Kontrolle der Temperaturmessung bei hohem Druck. Von besonderem Interesse war die Prüfung der Temperaturmessung bei hohem Kohlensäuredruck. Metall als Versuchskörper war dabei weniger gut zu verwenden, weil die Konvektionsströmungen im komprimierten Gase bei der Drahtmethode Schwankungen hervorrufen und eine Schmelze des Metalls wegen der Notwendigkeit eines Schutzrohres für das Thermolement bei den kleinen Dimensionen des Ofens nicht empfehlenswert ist. Die Versuche wurden deshalb mit Chlornatrium und mit künstlichem Diopsid ausgeführt, und zwar schmolz ich dieselbe Masse nacheinander unter verschiedenen Drucken und schließlich wieder unter Atmosphärendruck.

Der hohe Gasdruck kann den nach der thermischen Methode abgelesenen Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt in dreierlei Weise verschieben: 1. Schmelzpunktserhöhung durch den Druck; 2. Ableitung eines Teils des Thermostroms durch das komprimierte Gas und daher eine scheinbare Erniedrigung des Schmelzpunkts; 3. Auflösung von Gas in der Schmelze und dadurch ebenfalls eine jetzt wahre Erniedrigung des Erstarrungspunkts.

Die Größe des erstgenannten Faktors läßt sich für Chlornatrium ziemlich genau, für Diopsid annähernd berechnen.

a) Chlornatrium. Schmelzwärme W 123,5 Kal. pro gr.¹ Spez. Gew. bei ca. 20° 2,171 (Mittel aus den neuesten Bestimmungen von RETGERS, KRICKMEYER und GOSSNER²), also spez. Vol. 0,461. Lineare Ausdehnung von 1 cm³ von 20° auf die Schmelztemperatur 800° nach den Zahlen von FIZEAU bei LIEBISCH³ 0,04372 cm; also räumliche Ausdehnung 0,133 cm³. Spez. Vol. V_{fest} beim Schmelzpunkt unter 1 Atm. Druck also 0,522. $V_{\text{flüssig}}$ bei 800° nach der von BRUNNER⁴ gegebenen Formel für die Dichte des geschmolzenen Chlornatriums 0,644. Die Veränderung von

¹ PLATO, Zeitschr. f. phys. Chem. 1906. 55. 734.

² Vergl. GROTH, Chem. Krist. 1906. Bd. I. 176.

³ Physikalische Kristallographie 1891. 92.

⁴ Zeitschr. f. anorg. Chem. 1904. 38. 356.

$V_{fl} - V_{fest}$ mit dem Druck kann vernachlässigt werden und wäre auch nur für V_{fest} bekannt (vergl. LIEBISCH, Phys. Krist. p. 565).

In der Formel $\frac{dt}{dp} = \frac{T(V_{fl} - V_{fest})}{W}$, also $T = 1073$, $V_{fl} - V_{fest} = 0,122$, $W = 123,5$. Schmelzpunktserhöhung pro 100 Atm. $2,57^\circ$.

b) Diopsid. Beim Diopsid müssen wir uns mit viel ungenaueren Zahlen als beim Steinsalz begnügen.

Schmelzwärme, von VOGT¹ aus ÅKERMAN's kalorimetrischen Versuchen berechnet, 102 Kal. pro gr. Spez. Gew. bei gewöhnlicher Temperatur $3,27^2$, spez. Gew. des Glases bei gewöhnlicher Temperatur $2,83^2$; also $V_{fl} - V_{fest} = 0,047$. Diesen Wert verwenden wir annäherungsweise auch für die Schmelztemperatur. $T = 1391 + 273 = 1664$. Schmelzpunktserhöhung pro 100 Atm. $1,9^\circ$.

Bei den Schmelzversuchen mit Chlornatrium unter Kohlensäuredruck zeigten sich die Temperaturen des Schmelzens und der anfangenden Erstarrung mit derselben Schärfe wie bei gewöhnlichem Druck (Fehlergrenze weniger als 1°). Nur wurde beobachtet, daß die Zersetzung des Chlornatriums beim Schmelzen, die an feuchter Luft schon spurenweise stattfindet, durch die Kohlensäure unter Druck etwas begünstigt wird.

Die nachfolgenden Temperaturen wurden mit derselben Masse beobachtet:

No.	Druck	Temperatur		Schmelzpunktserhöhung pro 100 Atm. (mit Rücksicht auf die Zersetzung)
		des Schmelzens	der Erstarrung	
1	1 Atm.	799°	799°	} 2½° } 1 } 3
2	61 "	800½	799½	
3	102 "	800	799	
4	1 "	796	795½	

Aus dem Vergleich der Schmelzungen No. 1 und 4 bei gewöhnlichem Druck zeigt sich, daß die Zersetzung des Chlornatriums beim Schmelzen in Kohlensäure unter Druck eine Schmelzpunkts-erniedrigung von 3° hervorruft. Der Schmelzkuchen reagierte schwach basisch. Man wird nicht fehl gehen bei der Annahme, daß die Zersetzung nicht im festen Schmelzkuchen, sondern in

¹ Silikatschmelzlösungen. 1904. II. 58.

² ALLEN und WHITE, Amer. Journ. of Sc. 1909. 27. 14.

der flüssigen Schmelze vor sich geht; es sind dann jedesmal die vorhergehenden Erstarrungstemperaturen mit den nachfolgenden Schmelztemperaturen zu vergleichen. Auf diese Weise sind die Zahlen der letzten Spalte abgeleitet. Sie haben als Prüfung der Druckformel keinen besonderen Wert; daß sie aber der Größenordnung nach mit dieser Formel so gut übereinstimmen, zeigt, daß ein Fehler in der Temperaturablesung durch Ableitung des Thermostroms im komprimierten Gase nicht zu befürchten ist. Ebenfalls sind Anzeichen einer Auflösung von Kohlensäure im geschmolzenen Chlornatrium auch bei 100 Atm. Druck nicht vorhanden.

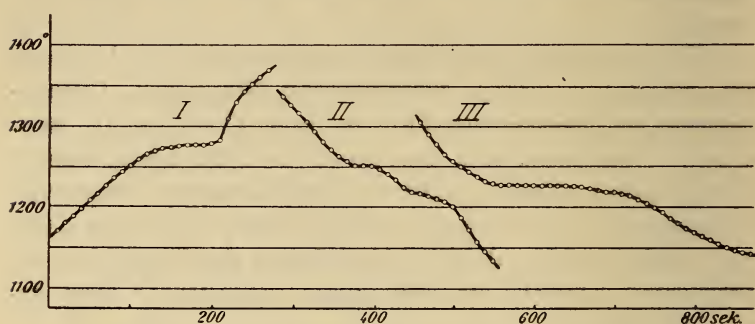
Ein übereinstimmendes Ergebnis wurde mit künstlichem Diopsid (aus klarem, einschlußfreiem Bergkristall, Calciumcarbonat und Magnesiumoxyd) bis zu einem Druck von 115 Atm. erzielt. Naturgemäß sind hier jedoch die Schmelztemperaturen weniger genau ablesbar, während Abkühlungskurven wegen der Unterkühlung nicht verwendet werden können. Es möge daher nur erwähnt werden, daß eine Veränderung der Temperatur des Schmelzens innerhalb der Fehlergrenze von etwa 2° nicht beobachtet wurde.

III. Das Schmelzen des Calciumcarbonats und die Schmelzpunktserniedrigung in ihrer Abhängigkeit vom Dissoziationsgleichgewicht in der Schmelze.

1. Schmelzpunkt und Schmelzdruck des Calciumcarbonats. Mittels der im vorigen Abschnitt beschriebenen Vorrichtung war es möglich, Calciumcarbonat ohne Dissoziation bis zu seinem Schmelzpunkte zu erhitzen und mit einem nur wenige Prozente betragenden Kohlensäureverlust vollständig in den schmelzflüssigen Zustand überzuführen.

Als Versuchssubstanz wurde hauptsächlich Calciumcarbonat von KAHLBAUM „Zur Analyse mit Garantieschein“ benutzt. Dieses Präparat enthielt nach der Angabe als einzige Verunreinigung auf 10 g 9,8 mg, also fast 0,1 % wasserlösliche Bestandteile (Alkalien usw.). Meine Kontrollanalyse ergab 43,99 % CO_2 (theoretisch 43,96 %). Außerdem kam Pulver von klarem Isländer Doppelspat zur Verwendung. Die Versuche wurden mit ca. 8 g Beschickung ausgeführt.

Erhitzt man das Carbonat unter einem Druck, der ca. 100 Atm. übersteigt, so zeigt sich bei einer wenig unterhalb 1300° liegenden Temperatur eine ausgeprägte Haltestelle in der Erhitzungskurve (Fig. 4, I). Diese Temperatur entspricht dem Schmelzpunkt, wie es sich nach dem Erkalten aus dem erhaltenen Schmelzkuchen unmittelbar ergab. Die Schmelztemperatur ist von der Höhe des Kohlensäuredrucks, sobald diese etwa 110 Atm. übertrifft, unabhängig. Daraus läßt sich schon schließen, daß undissoziiertes Calciumcarbonat, nicht etwa ein Gemisch von Carbonat und Oxyd in wechselnden Mengen in den Schmelzzustand übergeführt



I. CaCO_3 . — II. 3,99 % CaO . — III. 7,83 % CaO .

Fig. 4. Thermische Kurven des Calciumcarbonats und seiner calciumoxydhaltigen Umschmelzungsprodukte.

wurde. Der Schmelzkuchen reagierte jedoch bei allen Schmelzungen schwach basisch und enthielt nach der Analyse stets einige Procente Calciumoxyd dem Carbonat beigemischt. In der (über die Verflüssigungstemperatur erhitzten) Schmelze findet also eine geringe Dissoziation statt, welche um so kleiner befunden wurde, je größer der angewandte Druck gewesen war.

Zur näheren Prüfung des Schlusses, daß die Dissoziation erst in der Schmelze und nicht beim festen Carbonat auftritt, hielt ich 5 g Doppelspatpulver fünf Minuten lang auf 1275—1280° unter 112 Atm. Druck und ließ dann möglichst schnell abkühlen unter gleichzeitigem Druckablassen. Dissoziation war nicht eingetreten. Ein entsprechender Versuch bei 108 Atm. Druck ergab ein Produkt mit der Zusammensetzung 99,10 % CaCO_3 , 0,90 % CaO . Eine Probe des künstlichen Carbonats, die unter 102 Atm. Druck

bis zum Schmelzpunkte erhitzt war und sich dann schnell abkühlte, bestand aus 99,54 % CaCO_3 , 0,46 % CaO . Schließlich wurde eine andere Probe des künstlichen Carbonats gleich nach beendeter Schmelzung des nahe am Thermoelement liegenden Teils der Beschickung¹ schnell abgekühlt, während der Druck beim Schmelzen 115 Atm. betrug. Das Analyseergebnis war 99,13 % CaCO_3 , 0,87 % CaO . Aus diesen Bestimmungen geht somit hervor, daß der Schmelzdruck des Calciumcarbonats ca. 110 Atm. beträgt. Eine nachträgliche Kohlendioxid-aufnahme während der Abkühlung kann beim fest zusammengesinterten bzw. geschmolzenen Produkt mit glatter, wie poliert aussehender Oberfläche als ausgeschlossen betrachtet werden. Zur Analyse wurden die inneren Teile dieses Produkts benutzt. Auch führte ich die Analysen, wie bei allen weiteren Schmelzproben, gleich nach der Abkühlung aus, um Veränderungen beim Liegen an der Luft zu vermeiden.

Die Möglichkeit, daß die Zeit zur Einstellung des Gleichgewichts bei den obigen Versuchen infolge des hohen Drucks nicht ausreichte, ist nicht ausgeschlossen. Wenn man jedoch bedenkt, wie schnell die Dissoziation des Calciumcarbonats bei der erheblich niedrigeren Temperatur vor dem Gebläse vor sich geht, so kann ein wesentlicher Unterschied zwischen dem gefundenen Dissoziationsdruck von ca. 110 Atm. und dem Gleichgewichtsdruck wohl nicht bestehen. Bei der Erhitzung in komprimierter Kohlendioxid läßt sich eine konstante hohe Temperatur der Beschickung kaum lange Zeit innehalten. Außerdem kann für eine genaue Bestimmung der Gleichgewichtsdrucke wohl nur eine statische Methode mit kleiner Substanzmenge in Betracht kommen. Derartige Messungen fielen zunächst außerhalb des Rahmens der vorliegenden Untersuchung.

Der Schmelzpunkt des künstlichen Calciumcarbonats von der angegebenen Herkunft beträgt nach einer großen Anzahl von Bestimmungen, die bis höchstens 5° vom Mittelwerte abweichen, 1277° (vergl. Tabelle p. 106). Ein etwas höherer Wert wurde mit Isländer Doppelspat erhalten. Diese Kalkspatart ist reiner als das beste käufliche Produkt. Nach den äußerst genauen, für die Molekulargewichtsbestimmung des Calciums von

¹ Zur Schmelzung der ganzen Beschickung (auch der oberen, kälteren Teile) muß erheblich höher erhitzt werden.

F. W. HINRICHSSEN¹ ausgeführten Analyse des Doppelspats von Island besteht die einzige meßbare Verunreinigung aus 0,032 % Fe_2O_3 (als Ferrocarbonat). Die Schmelzpunktsbestimmung der beiden Versuche ergab

	Schmelztemperatur	Druck
1.	1287°	104 Atm.
2.	1290	136 „

Der Schmelzpunkt des Calciumcarbonats beträgt danach 1289°.

Die Schmelze des Calciumcarbonats ist dünnflüssig. Dieser Umstand zeigte sich deutlich dadurch, daß die geschmolzene Masse durch einen nicht ganz wasserdicht geschweißten Tiegel hindurchfließt. Entsprechend ist auch die Kristallisationsfähigkeit, wie zu erwarten war, eine recht große. Bei der verhältnismäßig schnellen Abkühlung (gewöhnlich 0,5—1° pro 1" oberhalb des Schmelzpunktes) bilden sich große einheitlich auslöschende Kristalle und beim Durchschlagen eines Schmelzkuchens sind Spaltflächen sichtbar von 5 mm und mehr Durchmesser. Über das sonstige Verhalten der Schmelzkuchen im Dünnschliff wird am Schluß dieses Abschnitts berichtet werden.

Die Härte der Schmelzkuchen wurde etwas über 3 gefunden (wohl infolge des geringen Calciumoxydgehalts).

2. Die Schmelzpunktserniedrigung durch Dissoziation der Schmelze. Im vorhergehenden wurde schon erwähnt, daß in der flüssigen Phase des untersuchten Systems bei den angewandten Drucken Dissoziation eintritt. Eine Schmelze muß sich jedoch in dieser Hinsicht ganz anders verhalten als festes Calciumcarbonat bei der Dissoziation. Während hier für jede Temperatur eine Zerfallsspannung herrscht, die unabhängig ist von der gebildeten Menge Calciumoxyd, ändert sich der Dissoziationsdruck der Schmelze mit der Menge des entstandenen Calciumoxyds und umgekehrt. In der homogenen geschmolzenen Mischung bildet sich für jede Temperatur und Druck ein Gleichgewicht zwischen den Mengen Calciumcarbonat und -oxyd, und zwar zeigte es sich, daß ein geringer Überschuß des Oxyds in bezug auf die Kohlensäure in der Schmelze letztere schon so fest bindet, daß die Dissoziationsspannung erheblich sinkt. Erst wenn bei hoher

¹ Zeitschr. f. phys. Chem. 1902. 39. 311.

Temperatur (gegen 1400°) und relativ geringem Druck (etwa 90 Atm.) die Menge Oxyd in der Schmelze so weit ansteigt, daß die letztere an Oxyd gesättigt wird, kann sich bei fortgesetzter Wärmezufuhr die ganze in der Schmelze vorhandene Menge Kohlensäure verflüchtigen unter Ausscheidung von festem Calciumoxyd; die Schmelze „siedet trocken“ bei konstanter Temperatur. Meine Versuchsanordnung eignete sich nicht dazu, diese Verhältnisse quantitativ festzulegen; auch sind sie wohl zu verwickelt um nur aus thermischen Beobachtungen unter verhältnismäßig schwierigen Umständen abgeleitet zu werden. Ich richtete daher hauptsächlich mein Augenmerk auf das Verhalten der Schmelzen bei geringer Dissoziation.

Der Gehalt an freiem Oxyd in der Carbonatschmelze verursacht eine Erniedrigung der Kristallisationstemperatur des letzteren. Es erhebt sich hier zunächst die Frage, ob die durch Abkühlungskurven gewonnenen Kristallisationstemperaturen mit den Schmelztemperaturen beim Erhitzen übereinstimmen, ob also die Erstarrungspunkte der teilweise dissoziierten Schmelzen mit dem für die Schmelztemperatur des reinen Carbonats gefundenen Wert vergleichbar sind. Bekanntlich liegen die experimentell gefundenen Schmelz- und Erstarrungspunkte bei träge kristallisierenden Körpern, z. B. Silikaten, meist mehr oder weniger weit auseinander. Um die Frage für den vorliegenden Fall zu entscheiden, erhitzte ich mehrere der umgeschmolzenen Carbonatproben von neuem bis zum Schmelzen und fand das Ende der Verzögerung auf der Erhitzungskurve praktisch bei derselben Temperatur wie der Anfang der Kristallisation bei der Abkühlung (vergl. Fig. 5). Es liegt hier also ein Verhalten wie bei gutkristallisierenden Salzen, z. B. Chlornatrium (p. 98) und bei vielen Metallen vor. Abkühlungs- und Erhitzungskurven können nach Belieben verwendet werden zur Feststellung der Gleichgewichtspunkte. Entsprechend wurden Unterkühlungen nur selten beobachtet; trat eine solche ein, so schnellte die Temperatur bei der Aufhebung derselben in die Höhe.

Das Calciumoxyd kristallisiert weniger scharf als das Carbonat. War die Dissoziation der Schmelze so weit vorgeschritten, daß sich nicht mehr zuerst Calciumcarbonat sondern Oxyd ausschied, so stellten sich oft starke Unterkühlungen ein.

Die Versuche zur Ermittlung des Schmelzpunkts bei zunehmendem Calciumoxydgehalt der Schmelze wurden sämtlich mit

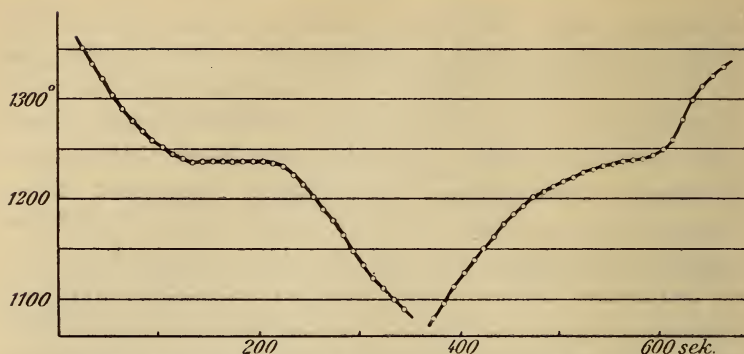


Fig. 5. Abkühlungs- und Erhitzungskurve derselben Schmelze
(93,4% CaCO_3 , 6,6% CaO , interpoliert nach Fig. 6).

dem künstlichen Carbonat ausgeführt. Eine Korrektur mit Rücksicht auf den Schmelzpunktsunterschied von Doppelspat und künstlichem Carbonat ist bei diesen Zahlen nicht angebracht worden.

Die Bestimmungen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

No.	Temperatur des Schmelzens bzw. Ende des Schmelzintervalls	Druck beim Schmelzen	Erstarrung		Zusammensetzung des Schmelzkuchens	
			Anfang	Ende	Gew.-% CaCO_3	Gew.-% CaO
1	1275	144 Atm.	1251	1216	96,01	3,99
2	1282	122 „	1251	1215	95,43	4,57
3	1274	140 „	1242	—	95,04	4,96
4	1272	137 „	1239	—	93,78	6,22
5	1276	100 „	1231	—	92,43	7,57
6	—	110 „	1227	1219	92,17	7,83
7	1280	115 „	—	—	—	—
8	1271	103 „	—	—	—	—
9	1265	92 „	—	1222	85,7	14,3
10	1256	76 „	—	—	—	—
11	1250	78 „	—	1217	85,0	15,0
12	1250	80 „	—	—	80,6	19,4

Die Erhitzung wurde fast immer bis 1400—1450° gesteigert, um auch die oberen kälteren Teile der Beschickung zum Schmelzen zu bringen. Das lockere künstliche Carbonatpulver sinkt (trotz des Anstämpfens) beim Schmelzen auf etwa $\frac{1}{3}$ zusammen.

Das Resultat der zahlreichen Versuche war: Gemischte Schmelzen von reinem künstlichem Calciumcarbonat und Calciumoxyd kristallisieren nach dem einfachen eutektischen Schema ohne Mischkristallbildung und ohne intermediäre Verbindung. Das Eutektikum liegt bei 1218° und einer Zusammensetzung 91 Gew.-% CaCO_3 9 % CaO .

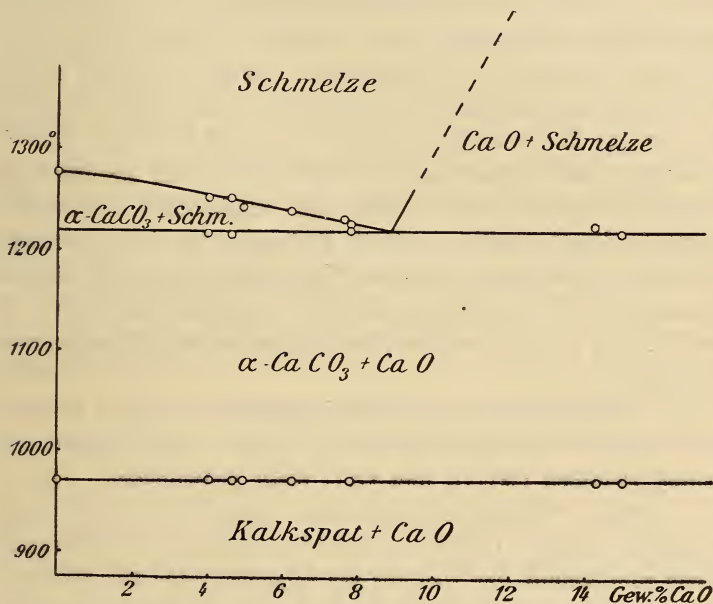


Fig. 6. Zustandsdiagramm des Systems CaCO_3 - CaO .

Die verschiedenen Punkte dieser Zusammenfassung der Ergebnisse sollen einzeln begründet werden. In Fig. 6 ist der Inhalt der Tabelle p. 106 wiedergegeben¹.

Die Ausscheidungslinie des Carbonats ließ sich scharf durch eine Reihe von Punkten feststellen. Die Homogenität der Schmelzen

¹ Theoretisch fällt das Temperaturmaximum der Dreiphasenlinie $\text{CaCO}_3_{\text{fest}} + \text{Schmelze} + \text{Gas}$ nicht genau mit dem Verhältnis 1 CaO : 1 CO_2 in der Schmelze zusammen, weil der Druck auf dieser Linie wechselt. Die Verschiebung des Maximums dürfte jedoch bei den relativ geringen Druckunterschieden nur klein sein und jedenfalls innerhalb der Fehlergrenze der hier angeführten Messungen liegen

ist durch ihre kleine Menge und ihre Dünnflüssigkeit gewährleistet. Auch kann angenommen werden, daß die Analyse des Schmelzkuchens mit der Zusammensetzung der Schmelze beim Erstarren übereinstimmt; seine kompakte Beschaffenheit, festes Anliegen an der Tiegelwand und völlig glatte Oberfläche schließen eine nachträgliche Änderung in der Zusammensetzung der inneren Teile aus.

Die Kristallisation des Carbonats findet in einem Temperaturintervall statt, das sich durch eine Verzögerung in der Abkühlungsgeschwindigkeit kundgibt. Die eutektische Haltezeit ist jedoch bei Erstausscheidung des Carbonats oft wenig ausgeprägt, erstens weil die Ausscheidungslinie im Diagramm flach abfällt und die Hauptmenge der Schmelze also schon vor dem Erreichen der eutektischen Zusammensetzung und Temperatur fest geworden ist (wenn nicht gerade eine Schmelze der eutektischen Zusammensetzung vorliegt), zweitens, weil die Bedingung für eine eutektische Erstarrung bei konstant bleibender Temperatur infolge der trägeren Kristallisation des Calciumoxyds nicht genügend erfüllt ist. In der Fig. 4 p. 102 sind einige Erhitzungs- und Abkühlungskurven dargestellt.

Die Beschaffenheit der Abkühlungskurven bei der Erstausscheidung des Carbonats würde die Annahme einer Mischkristallbildung zwischen CaCO_3 und CaO nicht ausschließen. Die im IV. Abschnitt eingehend besprochene *umkehrbare Umwandlung des Calciumcarbonats bei 970°* zwingt jedoch zum Schluß, daß sich aus der Schmelze keine Mischkristalle von Carbonat und Oxyd mit merklichem Gehalt des letzteren bilden können. Es zeigte sich nämlich, daß die Temperatur dieser Umwandlung durch einen verschiedenen Gehalt an Oxyd in der Schmelze keine Verschiebung erleidet. Dieses Verhalten wäre bei Mischkristallen nur möglich, wenn auch die bei tieferer Temperatur stabile Modifikation aus Mischkristallen bestände, und zwar von einer Zusammensetzung, die mit derjenigen der sich umwandelnden Mischkristalle jedesmal übereinstimmt¹. Eine derartige Fähigkeit des Kalkspats, Calciumoxyd in isomorpher Mischung aufzunehmen, ist durch das natürliche Vorkommen niemals angedeutet worden, ebensowenig durch die Ergebnisse der vielfachen Dissoziations-

¹ Vergl. BAKHUIS ROOZEBOOM, Zeitschr. f. phys. Chem. 1899. 30. 416.

versuche mit Calciumcarbonat¹. Schließlich fand ich bei Brechungsindexbestimmungen der gepulverten Schmelzen nach der Einbettungsmethode keinen merklichen Unterschied gegenüber Doppelspatpulver. Zu der Annahme, daß dem Carbonat Oxyd isomorph beigemischt war, ist somit kein Grund vorhanden.

Die p. 111 beschriebenen Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung der Schmelzprodukte stehen mit dem Vorhergehenden völlig im Einklang.

Sobald die eutektische Zusammensetzung nach der Oxydseite überschritten ist, scheint die Ausscheidungslinie (für Calciumoxyd) steil anzusteigen. Punkte dieser Linie konnten besonders infolge der schon erwähnten Neigung des Oxyds zur Gleichgewichtsüberschreitung nicht mit Sicherheit ermittelt werden, obwohl sich bei mehreren Versuchen Verzögerungen in den Abkühlungskurven zwischen 1350 und 1450° wahrnehmen ließen, die bei geringerer Dissoziation der Schmelze nie auftraten. Außerdem macht die Eigenschaft der Schmelzen, sich bei geringerem Druck und daher zunehmender Dissoziation blumenkohlartig aufzublähen und an der Wand des Tiegels emporzusteigen — wobei dann das Thermolement oft nur nahe an der Oberfläche oder gar außerhalb der Schmelze zu liegen kommt —, Bestimmungen in diesem Gebiete wenig zuverlässig. Die Ausscheidungslinie für Calciumoxyd ist daher in das Diagramm Fig. 6 nur schematisch eingezeichnet.

Dagegen konnte auch bei ziemlich erheblicher Dissoziation die eutektische Ausscheidung des Carbonats neben dem Oxyd manchmal noch gut beobachtet werden. Die betreffenden Punkte sind in die Tabelle p. 106 und in Fig. 6 eingetragen. Das Eutektikum befindet sich nach Interpolierung aus den Daten für die Ausscheidungslinie des Carbonats und für die eutektische Temperatur bei 91 % CaCO_3 , 9 % CaO , mit einer Unsicherheit von etwa $\frac{1}{2}$ %. Die Löslichkeit von Calciumoxyd im geschmolzenen Calciumcarbonat ist also ziemlich erheblich.

Schließlich erhebt sich die Frage, ob die Annahme, daß zwischen dem Calciumcarbonat und Oxyd keine intermediäre Verbindung auftritt, zutrifft. Im Dünnschliff (vergl. p. 111) war von einer solchen Verbindung keine Andeutung vorhanden, vielmehr waren Calciumcarbonat und -oxyd immer deutlich nebeneinander nach-

¹ E. H. RIESENFELD, Journ. d. Chim. phys. 1909. 7. 561—569. — J. JOHNSTON, Journ. of the Amer. chem. Soc. 1910. 32. 939.

weisbar. Weiterhin stimmt das spezifische Gewicht der Schmelzkuchen mit dem für ein Gemisch von Kalkspat und Calciumoxyd berechneten Wert überein. Für Kalkspat wurde die Zahl 2,713 als zuverlässigste angenommen¹, für Calciumoxyd die Bestimmung von A. L. DAY *o. s.*² 3,316 (Mittel aus 3,313, 3,307 und 3,329). Der Berechnung wurde die lineare Änderung des spezifischen Volums mit dem Mengenverhältnis zugrunde gelegt³.

Zusammensetzung		Spez. Gewicht	
Ca CO ₃	Ca O	beobachtet	berechnet
93,37 %	6,63 %	2,749	2,747
92,43	7,57	2,750	2,753
66,36	33,64	2,917	2,892
45,72	54,28	3,012	3,011

Danach liegt kein Grund vor anzunehmen, daß in dem untersuchten System andere stabilen festen Phasen als Calciumcarbonat (in zwei Modifikationen) und Calciumoxyd auftreten⁴.

¹ Vergl. H. LEITMEIER im Handbuch der Mineralchemie. Herausgeg. von C. DOELTER. 1911. 1. 290.

² TSCHERM. Mitt. 1907. 26. 177.

³ Nicht selten (vergl. z. B. W. E. FORD, Amer. Journ. of Sc. 1911. 32. 187) wird irrtümlich das spezifische Gewicht als lineare Funktion des Mengenverhältnisses bei einfacher Mischung der Komponenten angesehen. Diese Beziehung wird durch eine Hyperbel dargestellt.

⁴ P. LASCHTSCHENKO (Compt. rend. 1908. 147. 58—61) hat aus kalorimetrischen Messungen auf das Bestehen einer Umwandlung des Calciumoxyds bei 400—415° geschlossen. Bei den Arbeiten des Geophysikalischen Instituts zu Washington mit Calciumoxyd als Komponente hat sich eine derartige Umwandlung nicht gezeigt. — Nach O. SCHOTT (Beiträge zur Kenntnis der unorganischen Schmelzverbindungen. Braunschweig. 1881. p. 47) soll Calciumcarbonat aus einer Lösung in Calciumchlorid (Schmelzpunkt 765° nach O. SACKUR, Zeitschr. f. phys. Chem. 1912. 78. 551) in skelettartigen Formen von rhombischer Gestalt kristallisieren. Er schließt daraus, daß Calciumcarbonat „seinen rhombischen und rhomboedrischen Dimorphismus auch auf pyrochemischem Wege beibehält“ (a. a. O. p. 120). Durch Messungen oder eine chemische Analyse des untersuchten Produkts ist seine Angabe nicht belegt. Bei einer Wiederholung des Versuchs fand ich unter den sehr feinen Kristallskeletten des Auslaugungsrückstandes tatsächlich einige Teilchen, die mit der SCHOTT'schen Zeichnung ungefähr übereinstimmen. Zu einem mit allen sonstigen Erfahrungen beim Calciumcarbonat in Widerspruch stehenden Schluß berechtigt diese Beobachtung meines Erachtens jedoch nicht.

3. Optische Untersuchung der Schmelzprodukte. Die Schmelzkuchen des teilweise dissoziierten künstlichen Calciumcarbonats sehen porzellanartig weiß aus, während die schon erwähnten großen Spaltebenen auf der Bruchfläche (p. 104) eher eine durchscheinende marmorartige Beschaffenheit der Schmelzkuchen erwarten ließen. Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich durch das mikroskopische Strukturbild in Dünnschliffen der Schmelzprodukte. Bei einem Calciumoxyd-gehalt unter 9 % (also mit Calciumcarbonat als Erstausscheidung) bestehen die Schriffe meist aus wasserklaren Skeletten dieses Carbonats, die in einer schmutzig braunen Grundmasse liegen und zusammen mit der Grundmasse über verhältnismäßig großen Ausdehnungen einheitlich auslöschen. Diese Individuen stoßen unregelmäßig zusammen und entsprechen den großen Spaltflächen. Die erstgebildeten Carbonatskelette sind also auch in der Grundmasse einheitlich weitergewachsen. Taf. VII Fig. 1 gibt ein Bild der Skelette und der Grundmasse im gewöhnlichen Lichte bei 25facher linearer Vergrößerung; die Zusammensetzung entspricht 95,43 % CaCO_3 4,57 % CaO .

Die Menge der Grundmasse nimmt mit zunehmendem Oxyd-gehalt der Schmelzen deutlich zu.

Die braune Farbe der Grundmasse ist zunächst auffällig bei dem makroskopisch rein weißen Aussehen der Schmelzkuchen und dem Fehlen jedes färbenden Bestandteils. Bei stärkerer Vergrößerung zeigt sich jedoch, daß die Grundmasse einen feinfiederigen Gemengteil enthält; die braune Farbe ist daher auf Lichtbeugung zurückzuführen¹, ähnlich wie der braune Ring um den Mond bei nebeliger Atmosphäre. Weiterhin zeigt die Grundmasse im polarisierten Lichte deutliche Helligkeitsmaxima und -minima beim Drehen des Objektisches um 90°. Diese als „Pseudopleochroismus“ bekannte Erscheinung wurde zuerst eingehend von E. v. FEDOROW² beschrieben und auf die Lichtbewegung in einem Lamellensystem verschieden brechender Medien zurückgeführt, wie es auch im hier untersuchten Fall vorhanden ist.

¹ Ein ähnliches Verhalten in gewissen Gesteinsdünnschliffen ist wohl-
bekannt und wurde neuerdings z. B. von L. V. PIRSSON (Amer. Journ. of Sc.
1910. 30. 102) beschrieben.

² TSCHERM, Mitt. 1895. 14. 569—571. Zeitschr. f. Krist. 1900. 32.
128—130.

Der feinfiederige von Kalkspat eingeschlossene Gemengteil der Grundmasse (vergl. Taf. VII Fig. 3) besteht aus Calciumoxyd. Der Nachweis dieser Tatsache ließ sich im Dünnschliff nicht bringen, wohl aber in Pulverpräparaten der Schmelzprodukte. Bettet man feines Pulver derselben in Monobromnaphthalin ein, so verschwinden die Konturen des Calciumcarbonats bei der Beobachtung im polarisierten Lichte in gewissen Lagen vollständig, weil der Brechungsindex der Flüssigkeit (1,658) mit dem ordentlichen Brechungsindex des Kalkspats ($\omega_D = 1,6585$) nahezu vollkommen übereinstimmt. Jetzt hebt sich der fiederig oder auch keulenförmig aufgebaute Gemengteil bei stärkerer Vergrößerung recht deutlich heraus. Sein Brechungsindex ist größer als derjenige der Einbettungsflüssigkeit. Weiterhin erweisen sich freiliegende Individuen als oft rechtwinkelig begrenzt (wohl infolge der Spaltung beim Zerkleinern) und völlig isotrop. Auch bei der Einbettung in Methylenjodid zeigen sich die isotropen Teilchen stärker lichtbrechend als diese Flüssigkeit ($n = 1,740$). Es bleibt wohl kein Zweifel übrig, daß dieser würfelig begrenzte, isotrope, stark lichtbrechende Gemengteil als Calciumoxyd angesprochen werden muß, dessen Brechungsindex von F. E. WRIGHT¹ zu ca. 1,83 bestimmt wurde. Aus silikatischen Medien pflegt das Calciumoxyd nach den Erfahrungen von WRIGHT e. s. in verrundeten Körnern aufzutreten. In dem von mir untersuchten Fall ist das gestreckte Wachstum wohl auf den Einfluß des Calciumcarbonats als Medium zurückzuführen.

Die Ausscheidung des Calciumoxyds zugleich mit dem Carbonat CaCO_3 in der beschriebenen Art beweist, daß eine intermediäre Verbindung im System nicht auftritt.

In mehreren Schliffen der Schmelzen mit weniger als 9 % Ca O sind die Skelette der Erstausscheidung (CaCO_3) streng trigonal angeordnet, wie es die Mikrogramme Taf. VII Fig. 2 bei 25facher, Fig. 3 bei 70facher Vergrößerung zeigen (92,17 % CaCO_3 7,83 % Ca O). Dieser Umstand deutet darauf hin, daß Calciumcarbonat aus der Schmelze in einer Klasse des trigonalen

¹ Amer. Journ. of Sc. 1909. 28. 315. — Von einer genauen Bestimmung der Lichtbrechung des Calciumoxyds habe ich abgesehen, weil die verfügbaren Flüssigkeiten von genügend hohem Brechungsindex (Lösungen von Arsenbromid und Arsensulfid in Methylenjodid) Calciumoxyd angreifen (WRIGHT, l. c.).

Systems kristallisiert. Man vergleiche hierüber weiter Abschnitt IV.

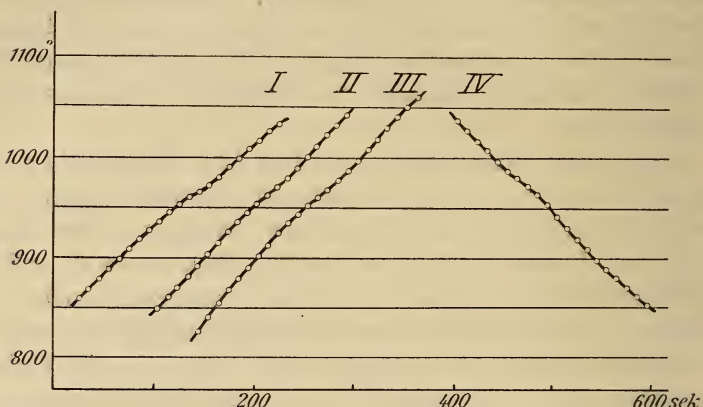
Die Dünnschliffe der Schmelzkuchen mit mehr Calciumoxyd als der eutektischen Zusammensetzung entspricht (es erwies sich hier oft ein Schleifen mit Öl an Stelle von Wasser als vorteilhaft), lassen keine skelettartige Entwicklung des Kalkspats erkennen. Vielmehr ist im gewöhnlichen bzw. polarisierten Lichte ein gleichmäßig dichtes Gefüge sichtbar, während es sich zwischen gekreuzten Nicols herausstellt, daß größere einheitlich auslöschende Partien das Ganze aufbauen. Dieses Bild entspricht völlig dem erwarteten: eine feinkörnige Erstausscheidung von Calciumoxyd und Umhüllung dieses durch das bekanntlich außerordentlich kristallisationsfähige Carbonat, sobald die Schmelze die eutektische Zusammensetzung erreicht hatte.

Die Schmelzprodukte des Isländer Doppelspats besitzen eine bräunliche Farbe im Gegensatz zu den reinweißen Schmelzkuchen des künstlichen Carbonats. Diese Farbe rührt vom Eisenoxydgehalt her (vergl. p. 104), wie es die mikroskopisch sichtbaren Anhäufungen dieses Gemengteils unmittelbar zeigten. Auch zur Rotfärbung von Carnallit und Sylvin genügen bekanntlich ebenso kleine Mengen von Eisenoxyd. Im übrigen verhalten sich die Dünnschliffe des umgeschmolzenen Doppelspats wie die vom künstlichen Carbonat herrührenden.

IV. Die umkehrbare Umwandlung des Calciumcarbonats.

1. Thermische Untersuchung. Auf den Abkühlungskurven des umgeschmolzenen Calciumcarbonats zeigt sich regelmäßig eine schwache, aber deutlich wahrnehmbare Verzögerung der Abkühlung bei rund 970°. Auch die Erhitzungskurven der Schmelzkuchen weisen bei derselben Temperatur eine entsprechende Verzögerung auf. Der Vorgang läßt sich mit derselben Masse beliebig oft wiederholen. Die hierdurch angezeigte Reaktion mit Wärmetönung muß als eine umkehrbare Umwandlung angesehen werden. Ein verschiedener Gehalt des Carbonats an Calciumoxyd beeinflußt die Temperatur (und die Größenordnung) dieses Wärmeeffekts nicht merklich. Die Wärmetönung rührt vom Calciumcarbonat her, denn auch das lockere künstliche Calciumcarbonatpulver vor der Schmelzung weist die Verzögerung der Erhitzung

auf — allerdings naturgemäß ziemlich schwach —, recht deutlich aber und immer bei derselben Temperatur Doppelspatpulver und Marmor (Carrara)¹. In Fig. 7 sind einige der thermischen Kurven wiedergegeben. Die Temperatur der Umwandlung läßt sich infolge der relativen Kleinheit der Wärmetönung nicht genau angeben. Die Zahl von 970° für die Gleichgewichtstemperatur dürfte daher mit einer Unsicherheit von $\pm 5^\circ$ behaftet sein. Veränderung der Abkühlungs- oder Erhitzungsgeschwindigkeit ruft keine merkliche Verschiebung der Umwandlungstemperatur hervor.



I, IV. CaCO_3 , umgeschmolzen. — II, Doppelspat, Island. — III, Marmor, Carrara.

Fig. 7. Anzeichen der umkehrbaren Umwandlung des Calciumcarbonats auf thermischen Kurven.

Bislang war nur eine sicher stabile Form des Calciumcarbonats, der Kalkspat, bekannt. Jetzt hat sich herausgestellt, daß diese Form nur bis 970° stabil und existenzfähig ist; oberhalb 970° bildet sich eine andere, als α -Calciumcarbonat zu bezeichnende Modifikation. In das Diagramm Fig. 6 p. 107 ist die Abgrenzung der Gebiete für α - CaCO_3 und Kalkspat eingetragen.

Die Tatsache, daß die Umwandlung auch bei schneller Temperaturänderung ohne Verzögerung vor sich geht, deutet darauf

¹ Nachträglich sind auch in den im Jahre 1906 von mir aufgenommenen Abkühlungskurven des Calciumcarbonats die damals übersehenen Anzeigen der Umwandlung festzustellen.

hin, daß die beiden Modifikationen Kalkspat und α -CaCO₃ im Kristallbau nur wenig verschieden sind. Ein Analogon bietet das Kieseldioxyd. Die Umwandlung der kristallographisch nur sehr wenig verschiedenen Formen Quarz und β -Quarz vollzieht sich sehr scharf, während das Kieseldioxyd sonst, in seiner Umwandlung bei 800° (β -Quarz \rightleftharpoons Christobalit) und sogar beim Schmelzen, recht träge ist. Die allgemeine Tatsache, daß Umwandlungen um so leichter vonstatten gehen je ähnlicher die beiden in Betracht kommenden Modifikationen in kristallographischer Hinsicht sind, wurde neuerdings von J. KÖNIGSBERGER betont¹.

2. O p t i s c h e U n t e r s u c h u n g. Um über den Kristallbau des α -Calciumcarbonats näheren Aufschluß zu erhalten, wurden mehrere Versuche angestellt. Zunächst gibt die Form der Skelette, die sich aus der Schmelze bilden, eine wichtige Andeutung. Schon p. 112 wurde erwähnt, daß an vielen Stellen ein trigonaler Aufbau der Skelette zu erblicken ist, wie die Mikrophotogramme Taf. VII Fig. 2 und 3 zeigen. Die Möglichkeit, daß diese Anordnung sich erst bei der Umwandlung in Kalkspat bilden könnte, ist p. 117 widerlegt.

Es wurden dann klare Spaltblättchen von Doppelspat, in Pulver desselben eingebettet, unter genügendem Kohlensäuredruck über die Umwandlungstemperatur erhitzt. Die thermischen Kurven bewiesen, daß die Umwandlung der Beschickung bei der Erhitzung und Abkühlung in der Tat stattgefunden hatte. Nach der Abkühlung wurden die Spaltblättchen mikroskopisch untersucht. Sie sind in Form und optischer Beschaffenheit vollkommen einheitlich und klar geblieben. Auch in dieser Hinsicht ist also die Analogie mit der Quarzumwandlung vorhanden.

Daraufhin schritt ich zur Konstruktion eines Mikroskopofens für Erhitzung unter Gasdruck. Nach dem Prinzip der p. 93 beschriebenen Vorrichtung wurde eine neue Erhitzungsbombe, jedoch jetzt mit Kieselglasfenster im Boden und im Deckel, hergestellt. Letzterer wurde diesmal zur Schonung des Bleiverschlusses nach oben hohl anstatt konvex gemacht (Fig. 8). Die Fenster bestehen aus konischen Kieselglasstücken von 15 mm Dicke, die mittels Vulkanfiber druckfest eingefügt sind. Der Durchmesser der Durchsichtsöffnungen beträgt 12 mm. Zur Beobachtung

¹ Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXII. 1911. p. 101—133.

wird der Mikroskopisch mit Beleuchtungsvorrichtung unter die Bombe, der Tubus mit Trieb oberhalb derselben aufgestellt und ein Objektiv von 6,5 cm Objektastand eingeschaltet. Als elektrischer Ofen wird ein 6,5 cm langes Magnesiumrohr mit innerer Platindrahtwicklung verwendet. Zur Verkittung der Heizspirale erwies sich auch hier die MARQUARDT'sche Masse als sehr brauchbar. Der Objektträger mit dem Präparat besteht aus einem Kieselglasblättchen von 12 mm Durchmesser, das mittels Platindraht in

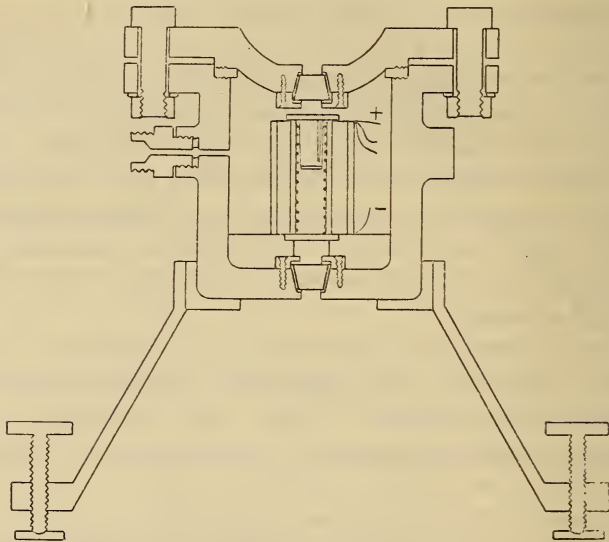


Fig. 8. Mikroskop-Druckofen für hohe Temperaturen.

passender Höhe des Ofens aufgehängt ist. Als bald stellte es sich heraus, daß Kieselglas durch Calciumcarbonat auch im festen Zustande und ohne Dissoziation angegriffen wird. Die Objekte wurden daher auf einen gebogenen dünnen Platindraht gelegt. Zur Temperaturmessung ist ein Thermoelement mit seiner Lötstelle möglichst nahe beim Präparat angebracht. Die Messung hat bei dieser Anordnung noch immer einige Unsicherheit, namentlich im stark wärmeleitenden komprimierten Gase. Deshalb wurde unmittelbar neben dem Kalkspatpräparat ein Drahtstückchen aus reinem Golde miterhitzt. Das Schmelzen des Goldes ($1062,4^{\circ}$) zeigte an, daß die Umwandlungstemperatur des Kalkspats sicher

überschritten war. Schließlich wurde das Öfchen oben und unten mit größeren Kieselglasplatten abgeschlossen.

Ein störender aber wohl schwerlich zu vermeidender Umstand bei der Vorrichtung ist die Spannungsdoppelbrechung der Kieselglasfenster. Dagegen erwiesen sich die Schlieren im erhitzten Gase unter Druck als unerheblich, sobald die hohe Temperatur erreicht war.

Bei Drucken bis 40 Atm. wurde eine Temperatur oberhalb 1000° ohne jede Schwierigkeit erreicht; bei höherem Gasdruck wird die Ableitung der Wärme so groß, daß die Bombe und namentlich das obere Fenster sich zu sehr erhitzt. Ein Druck von 40 Atm. genügte jedoch für die vorliegende Untersuchung vollkommen.

Für Beobachtungen der Doppelbrechung bei hoher Temperatur ist das vom glühenden Präparat (und vom Ofen) selbst ausgestrahlte Licht störend. Ich blendete deshalb dieses Eigenlicht durch eine berußte Glasplatte ab und verwandte als möglichst grelle Lichtquelle für das durchfallende Licht eine Bogenlampe. Bei dieser Beleuchtung sind Unterschiede in den Interferenzfarben auch oberhalb 1000° noch wahrnehmbar.

Als Präparate wurden Spaltblättchen von Kalkspat, die durch Zwillingslamellierung oder zufällige Überlagerung deutliche Interferenzfarben zeigen, verwendet. Solche Blättchen haben den Vorzug vollkommener Durchsichtigkeit, was bei nicht eingebetteten Dünnschliffen nur schwer erreichbar ist. Es wurde dann eine Lage des Präparats innerhalb der Bombe gesucht, in welcher die Kombination mit der Doppelbrechung der Fenster eine möglichst deutliche Interferenzfarbe bewirkte.

Eine stärkere Änderung der Doppelbrechung bei der Umwandlung des Kalkspats würde bei der beschriebenen Anordnung wohl ohne Zweifel zu beobachten gewesen sein. Eine derartige Erscheinung hat sich aber bei meinen Versuchen nicht gezeigt.

Nach der Abkühlung waren die Zwillingslamellen an derselben Stelle und daher auch mit derselben Interferenzfarbe erhalten geblieben.

Auch Dünnschliffe der Schmelzprodukte zeigen bei der Umwandlungstemperatur des Calciumcarbonats keine merkliche Veränderung. Die Möglichkeit, daß sich die p. 112 beschriebene Struktur der Schmelzkuchen erst bei der Umwandlung gebildet habe, kann daher als ausgeschlossen betrachtet werden.

3. **Schlußfolgerung.** Die nach dem thermischen Befund vorhandene umkehrbare Umwandlung des Calciumcarbonats bei $970 \pm 5^\circ$ ist von einer mit den angewandten Mitteln nachweisbaren Änderung der geometrischen und optischen Eigenschaften nicht begleitet. Der letztere Befund sowie die Schärfe der Umwandlung in thermischer Hinsicht läßt für das α -Calciumcarbonat auf einen dem Kalkspat sehr ähnlichen Kristallbau schließen. Entsprechend kristallisiert α -CaCO₃ aus der Schmelze in trigonalen Skeletten. In der Gruppe der wasserfreien Carbonate sind als stabile Kristallbautypen neben dem rhombischen des Witherits¹ nur der rhomboedrisch-hemiedrische und der rhomboedrisch-tetartoedrische Typus vertreten. Die letztere vom Dolomit bekannte Bauart stimmt geometrisch und optisch nahe mit der rhomboedrisch-hemiedrischen überein.

Die angeführten Tatsachen machen es wahrscheinlich, daß das α -Calciumcarbonat rhomboedrisch-tetartoedrisch kristallisiert^{2, 3}.

V. Calciumcarbonat als geologisches Thermometer.

Neuerdings hat J. KÖNIGSBERGER⁴ Betrachtungen über die Verwertung der neueren Dissoziationsmessungen des Calcium-

¹ Der Aragonit darf nicht als stabile Form angeführt werden.

² Es ist mir bis jetzt trotz der Verwendung mehrerer Salzschnmelzen nicht gelungen, brauchbare Ätzfiguren auf Calciumcarbonat bei hoher Temperatur zu erzeugen. — Aus einer Schmelze von 50% Flußspat 50% CaCO₃ bildeten sich keine idiomorphen Kristalle des Carbonats; vielmehr sind die Kristallkerne des letzteren bis zum Schluß der Erstarrung weitergewachsen und weisen sie daher eine unregelmäßige gegenseitige Begrenzung auf, wie die Schmelzprodukte des reinen Carbonats.

³ Durch die vorliegende Untersuchung ist ein neuer Teil des Systems CaO—CO₂ aufgeschlossen. Ein anderer Teil, und zwar die Lösung von CaCO₃ in flüssiger Kohlensäure wurde von E. H. BÜCHNER (Zeitschr. f. phys. Chem. 1906. 54. 674) untersucht. Es stellte sich dabei heraus, daß Calciumcarbonat in flüssiger Kohlensäure praktisch unlöslich ist, die Kristallisations- und die kritischen Erscheinungen der Kohlensäure werden durch die Gegenwart des Carbonats daher nicht geändert. Eine Verfolgung der Schmelzlinie des Calciumcarbonats nach der CO₂-Seite erfordert höhere Drucke als ich mit meiner Vorrichtung herstellen konnte. Die Frage, ob CO₂ in geschmolzenem Calciumcarbonat merklich löslich ist und wie sich die kritischen Erscheinungen dieser Lösung gestalten, muß mithin noch offen bleiben.

⁴ Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXII. 1911. p. 124—129.

carbonats für die Temperaturbestimmung geologischer Vorgänge angestellt. Diese Messungen rühren namentlich von RIESENFELD, ZAVRIEFF und JOHNSTON her und stimmen gut überein; sie wurden jedoch nur in einem kurzen Meßbereich ausgeführt (bis 1600 mm Quecksilberdruck bei RIESENFELD¹, bis 716 mm bei JOHNSTON²). Für höhere Temperaturen und Drucke haben RIESENFELD und JOHNSTON Extrapolationsformeln aufgestellt, die alsbald ganz erhebliche Unterschiede ergeben. Die extrapolierten Werte von RIESENFELD und die aus der JOHNSTON'schen Formel hervorgehenden sind nachfolgend zusammengestellt.

Temperatur	Berechneter Druck nach der Formel von	
	RIESENFELD	JOHNSTON
900°	0,9 Atm.	1,02 Atm.
1000	3,8 "	3,6 "
1100	22 "	10,1 "
1200	173 "	24 "
1300	2690 "	49 "

Durch die bei 970° eintretende Umwandlung des Calciumcarbonats wird die Extrapolation von Druckwerten aus den Messungen unterhalb dieser Temperatur illusorisch. Man kann nur sagen, daß die wirkliche Größe der Dissoziationsspannung für jede Temperatur oberhalb 970° kleiner sein muß als die aus einer Formel berechnete, welche dem Verhalten des (instabilen) Kalkspats vollkommen entsprechen würde.

Nach meiner direkten Messung beträgt der Dissoziationsdruck des α -Calciumcarbonats bei 1275—1280° ca. 110 Atm. (p. 103). Hieraus geht hervor, daß die Formel von JOHNSTON — die für 1275° 41,6 Atm. ergibt — sicher zu niedrige Druckwerte liefert, während die Richtigkeit der RIESENFELD'schen Formel sich der Beurteilung auf Grund experimenteller Daten entzieht, diese aber jedenfalls mit den Tatsachen nicht in Widerspruch steht.

KÖNIGSBERGER gründet seine Ausführungen auf die von RIESENFELD angegebenen Werte, seine Annahme bezüglich des

¹ Journ. d. chim. phys. 1909. 7. 561.

² Journ. Am. chem. Soc. 1910. 32. 938.

Drucks ist daher überall wesentlich zu hoch. Aus meinen Versuchen geht hervor, daß nicht umgeschmolzene Kalkstein- bzw. Marmoreinschlüsse in einem Magma und unveränderte Kalksteine aus dem unmittelbaren Kontakt mit einem Magma nur möglich sind, wenn die Temperatur des letzteren weniger als 1289° betrug, wobei noch angenommen ist, daß der Kalkstein aus reinem Calciumcarbonat besteht. Bei unreinen Kalksteinen wird das angegebene Temperaturmaximum im allgemeinen erniedrigt. Der Druck eines Magmas mit nicht umgeschmolzenen Calciumcarbonateinschlüssen muß bei der erwähnten Höchsttemperatur wenigstens 110 Atm. betragen, was bei der Annahme einer hydrostatischen Druckverteilung durch eine Mächtigkeit von ca. 440 m des Hangenden erreicht wird (spez. Gew. 2,5). In Tiefenmagmen wird der Druck wohl durchweg den Wert von 110 Atm. übersteigen, während bei Lavenergüssen wenigstens im Anfang geringere Werte in Betracht kommen.

Ist der Kalkstein kieselsäurehaltig, so gelten voraussichtlich erheblich höhere Druckwerte. Wenn andererseits ein großer Überdruck vorhanden ist, so wird sich auch der obige Fixpunkt von 1289° des geologischen Thermometers etwas verschieben.

Eine Verwendung der Dissoziation des Calciumcarbonats unterhalb des Schmelzpunkts als geologisches Thermometer (wie es von KÖNIGSBERGER auf Grund der viel höheren berechneten Werte nach RIESENFELD durchgeführt wurde) erscheint bei dem jetzt festgestellten ziemlich geringen Werte dieses Drucks wenig aussichtsvoll. Derartige Schlüsse würden ganz genaue Kenntnisse über die Mächtigkeit von Lavenergüssen und die Temperaturverteilung in denselben voraussetzen und daher meist wenig zuverlässig sein.

Die Umwandlung des Calciumcarbonats bei 970° wird mit Rücksicht auf den geringen kristallographischen Unterschied von Kalkspat und $\alpha\text{-CaCO}_3$ wohl schwerlich für das geologische Thermometer Verwendung finden können, wenn es auch anzunehmen ist, daß die letztere Modifikation bei Kontaktprozessen des Kalksteins eine recht wichtige Rolle spielt. Die bei Temperaturen oberhalb 1000° beobachtete Sammelkristallisation des Calciumcarbonats findet nicht, wie früher angenommen wurde, im Kalkspat, sondern im $\alpha\text{-CaCO}_3$ statt.

VI. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wird eine Vorrichtung beschrieben, um Gleichgewichtsuntersuchungen bis 1600° unter einem Gasdruck bis ca. 150 Atm. auszuführen, mit genauer Messung der Temperatur und des Drucks. Ebenfalls ein entsprechender Apparat mit Kieselglasfenstern zur mikroskopischen Beobachtung bei hoher Temperatur unter Gasdruck.

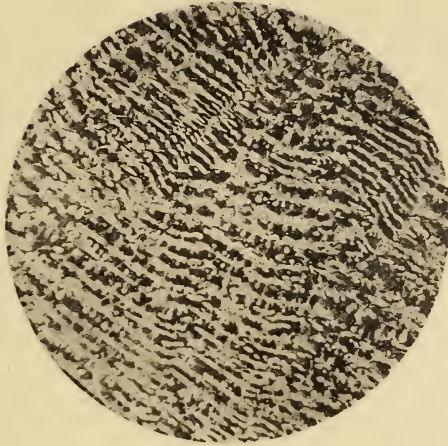
2. Calciumcarbonat, und zwar Isländer Doppelspat als reinste zu erhaltende Art, schmilzt unzersetzt bei 1289° unter einem Kohlensäuredruck von wenigstens 110 Atm.

3. Gemischte Schmelzen von Calciumcarbonat und Calciumoxyd kristallisieren nach dem einfachen eutektischen Schema ohne Mischkristallbildung und ohne intermediäre Verbindung. Das Eutektikum liegt bei 1218° und einer Zusammensetzung von 91 Gew.-% CaCO_3 9 % CaO .

4. Calciumcarbonat erleidet bei $970 \pm 5^{\circ}$ eine umkehrbare Umwandlung; der Kalkspat ist also nur bis zu dieser Temperatur die stabile Modifikation des Calciumcarbonats. Die Umwandlung hat eine geringe aber deutlich wahrnehmbare Wärmetönung. Geometrische und optische Unterschiede zwischen Kalkspat und dem oberhalb 970° stabilen α -Calciumcarbonat konnten nicht nachgewiesen werden. Die Zugehörigkeit des α - CaCO_3 zur rhomboedrisch-tetartoedrischen Symmetrieklasse ist am wahrscheinlichsten.

5. Der Schmelzpunkt des Calciumcarbonats kann für die Feststellung der Temperatur geologischer Vorgänge vielfach Verwendung finden.

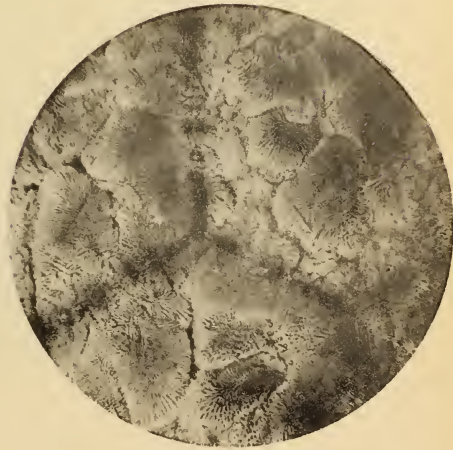
Mineralogisches Institut der Universität Halle a. S.



1.



2.



3.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart.

H. E. Boeke. Calciumcarbonat.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1912

Band/Volume: [1912](#)

Autor(en)/Author(s): Boeke Hendrik Enno

Artikel/Article: [Die Schmelzerscheinungen und die umkehrbare Umwandlung des Calciumcarbonats. 91-121](#)