

- [14] BROSSET, C.: X-ray investigation of the distribution of heavy atoms in glass. *Physics Chem. Glasses* **4** (1963) S. 99–102.
- [15] FÖRLAND, T.: Thermodynamic properties of fused-salt systems. In: SUNDHEIM, B. R. (Hrsg.): *Fused salts*. New York: McGraw Hill 1964. S. 63–164.
- [16] EVEREST, D. A. und NAPIER, E.: A discussion of the microstructures of silica rich binary silicate melts and glasses. *J. inorg. nucl. Chem.* **28** (1966) S. 1813–1821.
- [17] LACY, E. D.: A statistical model of polymerisation/depolymerisation relationships in silicate melts and glasses. *Physics Chem. Glasses* **6** (1965) S. 171–180. [Ref. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 157.]
- [18] PRETNAR, B.: Beitrag zur Ionentheorie der Silikat-schmelzen. *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **72** (1968) S. 773–778.
- [19] MASSON, C. R.: Ionic equilibria in liquid silicates. *J. Amer. ceram. Soc.* **51** (1968) S. 134–143. [Ref. *Glastechn. Ber.* **42** (1969) S. 106.]
- [20] STEVELS, J. M.: Permitted and forbidden structural units in vitreous systems. *Mat. Res. Bull.* **3** (1968) S. 599–610.
- [21] SCHOLZE, H.: *Glas. Natur, Struktur und Eigenschaften*. Braunschweig: Vieweg 1965. S. 320. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 435.]
- [22] COOK, H. E. und HILLIARD, J. E.: A simple method of estimating the chemical spinodal. *Trans. Amer. Inst. Met. Engrs.* **233** (1965) S. 142–146.
- [23] LEVIN, E. M. und CLEEK, G. W.: Shape of liquid immiscibility volume in the system barium oxide–boric oxide–silica. *J. Amer. ceram. Soc.* **41** (1958) S. 175–179.
- [24] CAHN, J. W. und CHARLES, R. J.: The initial stages of phase separation in glasses. *Physics Chem. Glasses* **6** (1965) S. 181–191. [Ref. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 155.]
- [25] SEWARD III, T. P., UHLMANN, D. R. und TURNBULL, D.: Development of two-phase structure in glasses, with special reference to the system BaO–SiO<sub>2</sub>. *J. Amer. ceram. Soc.* **51** (1968) S. 634–643.
- [26] SEWARD, III, T. P., UHLMANN, D. R. und TURNBULL, D.: Phase separation in the system BaO–SiO<sub>2</sub>. *J. Amer. ceram. Soc.* **51** (1968) S. 278–285. [Ref. *Glastechn. Ber.* **42** (1969) S. 16.]
- [27] CAHN, J. W.: The later stages of spinodal decomposition and the beginnings of particle coarsening. *Acta Met.* **14** (1966) S. 1685–1692.
- [28] HALLER, W. und MACEDO, P. B.: The origin of phase connectivity in microheterogeneous glasses. *Physics Chem. Glasses* **9** (1968) S. 153–155.
- [29] MORIYA, Y., WARRINGTON, D. H. und DOUGLAS, W.: A study of metastable liquid–liquid immiscibility in some binary and ternary silicate glasses. *Physics Chem. Glasses* **8** (1967) S. 19–25. [Ref. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 397.]
- [30] VOGEL, W. und BYHAN, H.-G.: Zur Struktur binärer Lithiumsilikatgläser. *Silikattechn.* **15** (1964) S. 212 bis 218, 239–244, 324–328. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 20.]
- [31] HAGER, I., HÄHNERT, M. und HINZ, W.: Beitrag zur Phasentrennung in Gläsern der Systeme Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Silikattechn.* **18** (1967) S. 360. [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 416.]
- [32] KÜHNE, K. und SKATULLA, W.: Physikalische und chemische Untersuchungen an Gläsern des ternären Systems SiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>O im Bereich der Gläser vom Vycor-Typ. *Silikattechn.* **10** (1959) S. 105–119. [Ref. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 345.]
- [33] SKATULLA, W., VOGEL, W. und WESSEL, H.: Über Phasentrennung und Borsäureanomalie in einfachen Natriumborat- und technischen Alkaliboratgläsern. *Silikattechn.* **9** (1958) S. 51–62. [Ref. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 24.]
- [34] SHAW, R. R. und UHLMANN, D. R.: Subliquidus immiscibility in binary alkali borates. *J. Amer. ceram. Soc.* **51** (1968) S. 377–382.
- [35] OHLBERG, S. M. und HAMMEL, J. J.: Formation and structure of phase separated soda–lime–silica glasses. In: O. Verf.: *C. R. VII<sup>e</sup> Congrès International du Verre Bruxelles 1965*. I.3.2/32. S. 1–9. [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 209.]
- [36] HAMMEL, J. J.: Direct measurements of homogeneous nucleation rates in a glass-forming system. *J. Chem. Phys.* **46** (1967) S. 2234–2244.
- [37] SCHOLZE, H. und KUMM, K.-A.: Die Kristallisationsgeschwindigkeit von Schlackenschmelzen im System CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. II. Auswertung der Meßergebnisse. (In Vorbereitung.)
- [38] SARJEANT, P. T. und ROY, R.: A new approach to the prediction of glass formation. *Mat. Res. Bull.* **3** (1968) S. 265–280.
- [39] KLEMENT, W., WILLENS, R. H. und DUWEZ, P.: Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys. *Nature* **187** (1960) S. 869–870.
- [40] SECRIST, D. R. und MACKENZIE, J. D.: Identification of uncommon noncrystalline solids as glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **48** (1965) S. 487–491. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 385.] (49823)

DK 541.123(084):546.33'264:546.41'264:666.1.031.13

## Phasenbildungen im System Soda-Kalk

VON HERMANN WILHELM BILLHARDT, Karlsruhe<sup>1)</sup>

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie der Universität (TH) Karlsruhe)

(Eingegangen am 27. Januar 1969)

Das bekannte System Soda–Kalk wurde überprüft, um die in der Literatur offengebliebenen Fragen und Vermutungen: 1. Modifikationsänderungen von Soda und Doppelcarbonat, 2. Bildung von Verbindungen der ungefähren Zusammensetzung  $9 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$  und 3. Mischkristallbildung zu klären. Hierzu wurden Hochtemperatur-Röntgen- und DTA-Untersuchungen unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre sowie Röntgen-Einkristalluntersuchungen durchgeführt.

Soda tritt in drei Modifikationen auf, wobei die Tief- und Mitteltemperaturmodifikation pseudo-hexagonal und die Hochtemperaturmodifikation hexagonal ist. Das Doppelcarbonat bildet drei hexagonale Modifikationen. Die aus der Natur bekannte Verbindung  $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$  („Shortit“) konnte unter normalen CO<sub>2</sub>-Drucken (1 atm) nicht synthetisiert werden. Ebenso wurde die in der Literatur vermutete Verbindung der ungefähren Zusammensetzung  $9 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$  nicht erhalten. Vielmehr kristallisieren in diesem Gebiet des Systems bei höheren Temperaturen Mischkristalle, wobei die hexagonale Hochtemperaturmodifikation der Soda (S<sub>H</sub>) bis zu 27 Mol-% CaCO<sub>3</sub> lösen kann. Die Bildungstemperatur der Mischkristallphase ist gegenüber S<sub>H</sub> wesentlich erniedrigt und die Schmelztemperatur erhöht, d. h. S<sub>H</sub> wird durch den Einbau von CaCO<sub>3</sub> in sein Gitter beträchtlich stabilisiert.

Untersuchungen in dem für das Gemengesmelzen von technischen Gläsern wichtigen System Soda–Kalk wurden bisher von NIGGLI [1, 2] 1916 und 1919 und von WILBURN, METCALFE und WARBURTON [3] 1965 durchgeführt. NIGGLI [1] stellte ein Phasendiagramm auf, wie

<sup>1)</sup> Jetzt: Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf.

es in Bild 1 gezeigt wird. Das Diagramm wurde mittels Abkühlungskurven und mikroskopischer Beobachtungen gewonnen. Es zeigt, daß in dem System die Verbindung  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ , das Doppelcarbonat (DC) entsteht und die Schmelztemperaturkurve bei ungefähr 8 Mol-% CaCO<sub>3</sub> ein Temperaturmaximum durchläuft. Die eutektische Linie gilt nicht für das gesamte Gebiet Soda

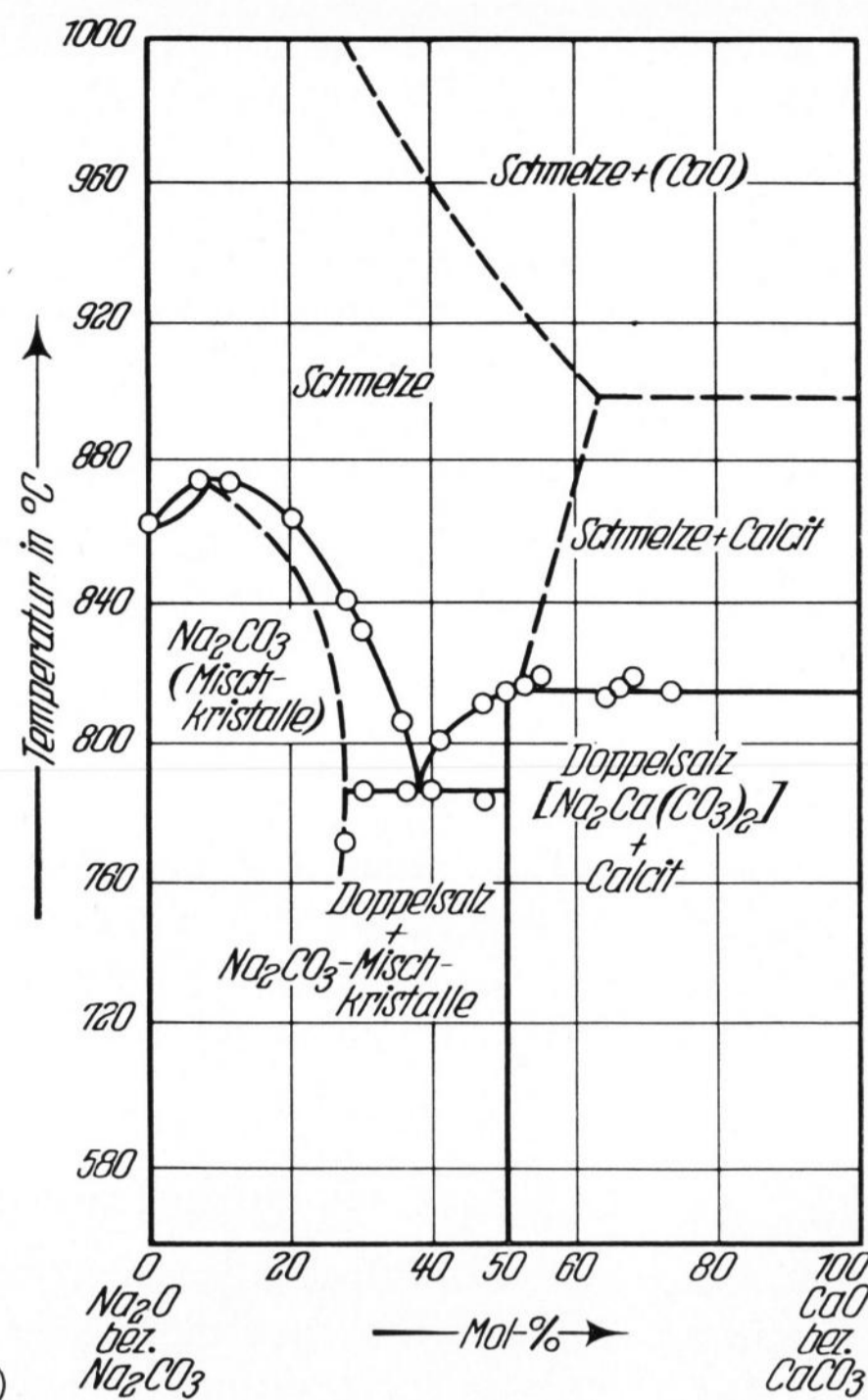
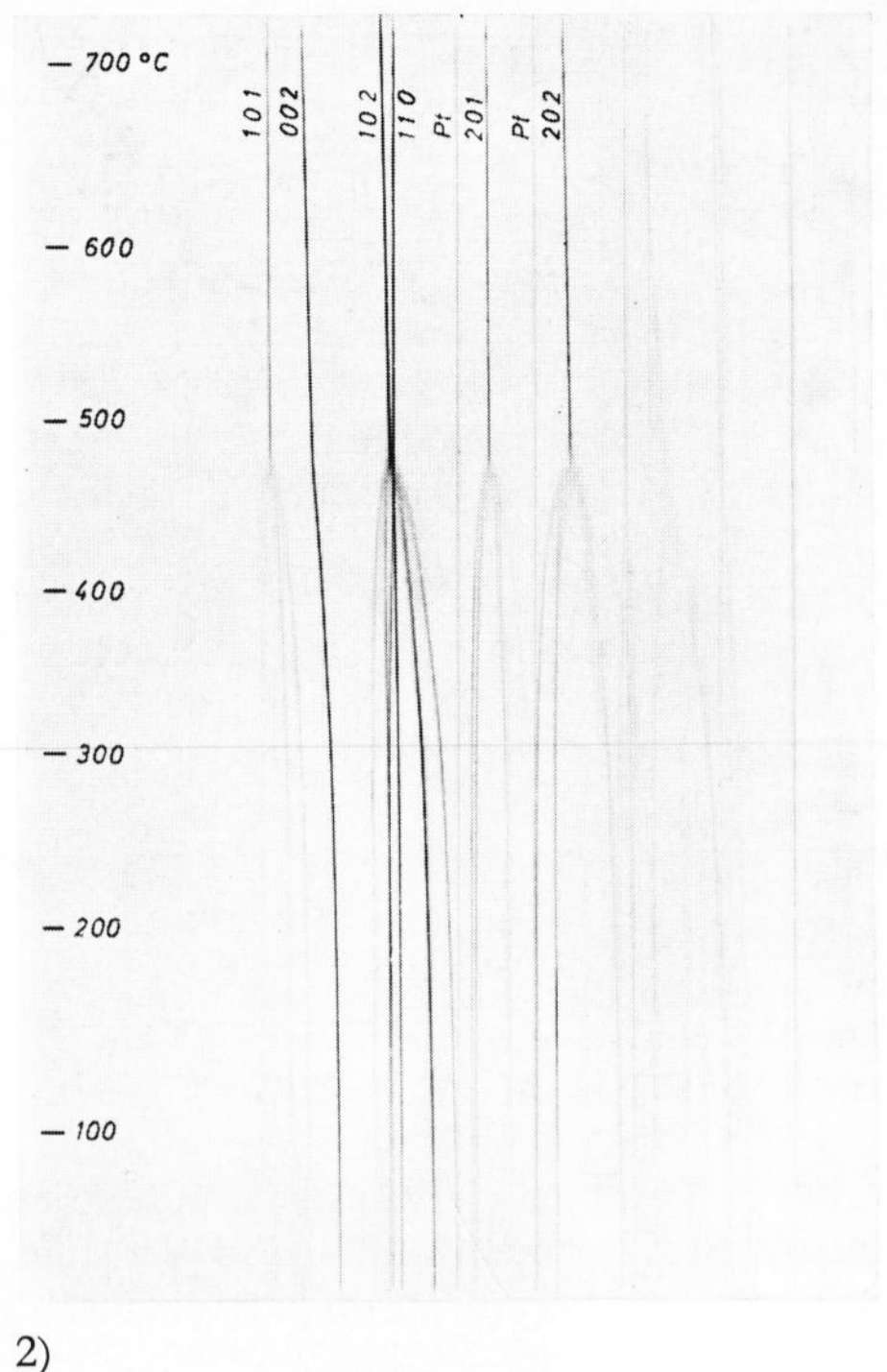


Bild 1. Phasendiagramm des Systems Soda-Kalk nach NIGGLI [1].

Bild 2. Röntgen-Heiz-Guinier-Aufnahme von Soda. Oberhalb 480 °C liegt die hexagonal indizierte Hochtemperatur-Modifikation S<sub>H</sub> vor.

(CuK $\alpha$ -Strahlung, Aufheizgeschwindigkeit etwa 6 grd/h, Filmvorschub 2 mm/h, Pt=Eichlinien von Platin.)



1)

2)

(S)-DC, sondern bricht unterhalb von etwa 27 Mol-% CaCO<sub>3</sub> ab. Dies kann als Hinweis dafür gelten, daß in dem System bei niedrigen CaCO<sub>3</sub>-Werten und bei höherer Temperatur u. U. eine bisher unbekannte Phase auftritt. Es liegt wahrscheinlich eine begrenzte Mischkristallbildung zwischen Soda und DC oder aber, wie es WILBURN und Mitarbeiter vermuteten, eine weitere Verbindungsbildung vor.

Phasenumwandlungen von Soda und Doppelcarbonat beschreibt NIGGLI [1, 2] nicht. WILBURN und Mitarbeiter [3] geben für das Doppelcarbonat Modifikationsänderungen bei 394 und 437 °C an und für Soda bei 345 und 470 °C. JAFFRAY und MARTIN [4] sowie KHLAPOVA [5] erhielten für Soda ähnliche Phasenumwandlungspunkte. Daneben beschreibt KHLAPOVA noch eine dritte Soda-Modifikationsänderung, die je nach thermischer Vorbehandlung der Probe in dem Temperaturbereich von 560 bis 620 °C auftreten soll.

Röntgenografisch wurden die Soda-Modifikationsänderungen von JAFFRAY und MARTIN [4] und von KHLAPOVA [5] mittels Hochtemperatur-Debye-Aufnahmen bei verschiedenen festen Temperaturen verfolgt, jedoch nicht gedeutet. Vom Doppelcarbonat sind bisher noch keine Röntgenhochtemperatur-Untersuchungen bekannt geworden.

### 1. Eigene Untersuchungen an Soda

DTA-Untersuchungen (mit einer Apparatur der Firma Linseis, Selb) an p. a. Soda unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre bestätigten die Phasenumwandlungen bei 350 und 480 °C, nicht jedoch die Phasenumwandlung bei 560 bis 620 °C. Die beiden Modifikationsänderungen bei 350 und 480 °C sind reversibel. Zur Deutung der Modifikationsänderungen wurden Röntgen-Heiz-Guinier-Aufnahmen (Nonius-Kammer) herangezogen, die eine laufende Aufzeichnung des Röntgenbeugungsdiagrammes während eines kontinuierlichen Aufheizvorganges gestatten. Das Beugungsdiagramm von Soda (vgl. Bild 2)

ändert sich beim Aufheizen stetig und gibt ab 480 °C ein einfaches Diagramm von hoher Symmetrie wieder. Indizierungsversuche zeigen, daß hier eine Hochtemperatur-Sodamodifikation (S<sub>H</sub>) vorliegt, die hexagonal ist und kleine Gitterkonstanten besitzt. Linien mit der Indizierung hkl mit  $l = 2n + 1$  sind ausgelöscht, so daß vermutlich die wahrscheinliche Raumgruppe P6<sub>3</sub>/mmc vorliegt. Die Gitterkonstanten sind bei 500 °C

$$a = 5,22 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 6,51 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

Für die Zahl der chemischen Formeleinheiten pro Elementarzelle  $z = 2$  ist die Röntgendichte  $\rho = 2,28_5 \text{ g/cm}^3$ .

Aus diesen Gitterkonstanten wurde versucht, rückwirkend die Daten für die Mitteltemperatur-(S<sub>M</sub>)- und Tieftemperatur-Soda-Modifikation (S<sub>T</sub>) zu bestimmen. Die „Aufspaltung“ der hexagonal indizierten Linien unterhalb 480 °C weist auf Symmetrieverminderung hin. Die b- und c-Gitterkonstante bleiben in etwa erhalten, während die a-Gitterkonstante den ungefähren Betrag  $b/\sqrt{3}$  annimmt. Die S<sub>M</sub>-Zelle ist monoklin mit den folgenden Gitterkonstanten:  $a = 9,00 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,24 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,33 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96,8 \pm 0,1^\circ$ .

Die Röntgendichte errechnet sich für S<sub>M</sub> bei einer Zahl der chemischen Formeleinheiten pro Elementarzelle  $z = 4$  zu  $\rho = 2,37_6 \text{ g/cm}^3$ . Diese aufgeführten Werte gelten für die Temperatur bei ungefähr 400 °C, d. h. für die Sodamodifikation S<sub>M</sub>, die nach DTA-Untersuchungen zwischen 350 und 480 °C stabil ist. hkl-Röntgeninterferenzen mit der Indizierung  $h + k = 2n + 1$  wurden nicht beobachtet, so daß für S<sub>M</sub> mit den wahrscheinlichen Raumgruppen C 2, Cm und auf Grund von kristallografischen Überlegungen besonders mit C2/m gerechnet werden kann.

Unterhalb 350 °C treten auf den Soda-Heiz-Guinier-Aufnahmen noch sehr schwache zusätzliche Linien auf, die in Bild 2 nicht zu erkennen sind. Sie sind deutlicher bei Zimmertemperatur-Aufnahmen, die mit einer

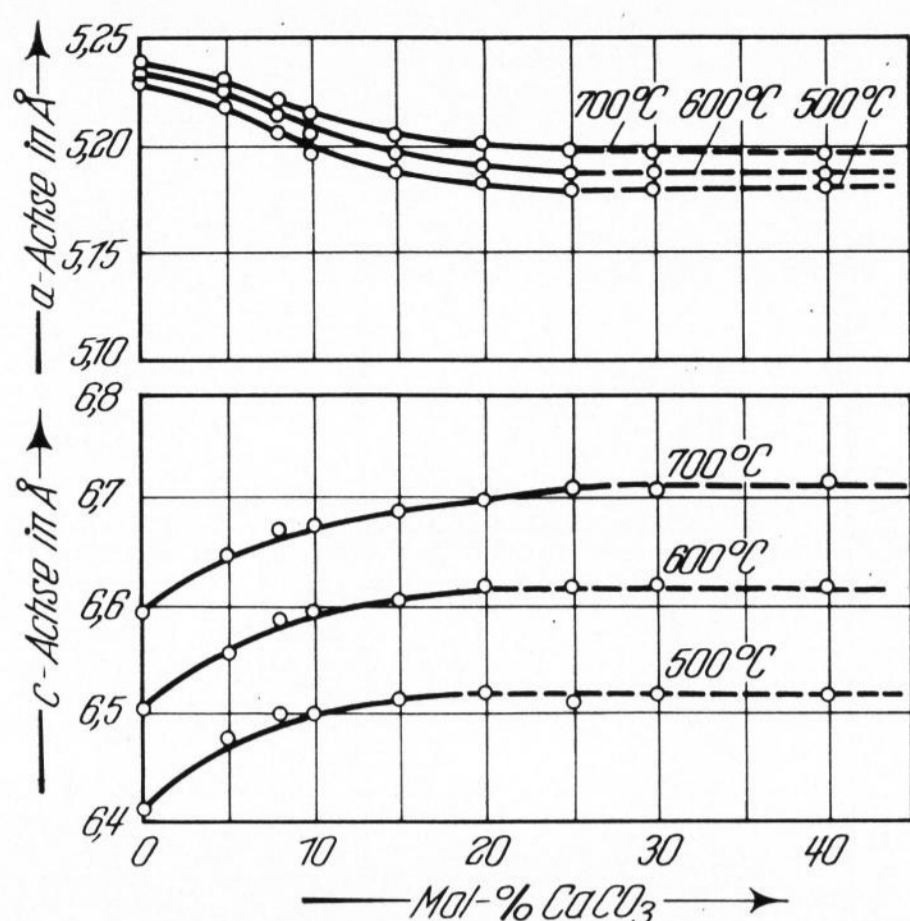


Bild 3. a- und c-Gitterkonstanten von Soda-Kalk-Mischkristallen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung. Die Mischkristalle können bis zu 27 Mol-% CaCO<sub>3</sub> aufnehmen.

Guinier-Kammer (AEG) nach JAGODZINSKI aufgenommen wurden. Zur Aufklärung der hier vorliegenden Soda-Tieftemperaturmodifikation (S<sub>T</sub>) wurde versucht, Einkristalle dieser Verbindung zu züchten. Die Züchtung größerer Einkristalle aus der Schmelze gelang nicht; vielmehr wurden S<sub>T</sub>-Kristalle durch Eindampfen wässriger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösungen oberhalb 105 °C erhalten. Hier kristallisiert S<sub>T</sub> wasserfrei, wie infrarotspektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

Die Röntgeneinkristalluntersuchungen an S<sub>T</sub> ergaben eine enge strukturelle Verwandtschaft zwischen S<sub>T</sub> und den beiden anderen Sodamodifikationen S<sub>M</sub> und S<sub>H</sub>. Wie schon bei dem Phasenübergang von S<sub>H</sub> nach S<sub>M</sub>, so tritt auch bei dem Übergang von S<sub>M</sub> nach S<sub>T</sub> eine weitere Symmetrieverminderung ein. Eine gesonderte Arbeit, in der die Einkristalldaten von S<sub>T</sub> und die Gitterbeziehungen dargelegt werden, ist in Vorbereitung.

Die für die Identifizierung der einzelnen Sodamodifikationen wichtigen Röntgen-Pulverdaten, die d-Werte, sind in Tabelle 1 dieser Arbeit aufgeführt.

### 2. Mischkristallbildung im System Soda-Kalk

Die Frage, ob in dem System Soda-Kalk Mischkristalle auftreten oder ob eine Verbindung der ungefähren Zusammensetzung 9 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · CaCO<sub>3</sub> entsteht, konnte mittels Heiz-Guinier-Aufnahmen eindeutig beantwortet werden. Demnach nimmt S<sub>H</sub> oberhalb 425 °C CaCO<sub>3</sub> mischkristallartig auf. Ab dieser Temperatur verschwinden die Doppelcarbonatlinien in dem Maße, wie CaCO<sub>3</sub> von S<sub>H</sub> gelöst wird. S<sub>H</sub> kann bis zu 27 Mol-% CaCO<sub>3</sub> bei 790 °C lösen (vgl. Bild 5). Auffallend hierbei ist, daß durch die CaCO<sub>3</sub>-Aufnahme die Modifikationsänderung der Soda von 480 auf etwa 425 °C herabgesetzt wird, wie Heiz-Guinier-Aufnahmen und DTA-Analysen unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre ergaben.

Außerdem durchläuft die Schmelztemperaturkurve aller Mischkristalle bei etwa 8 Mol-% CaCO<sub>3</sub> ein Temperaturmaximum. Dieses Maximum entspricht im System Soda-Kalk also nicht der Bildung einer neuen Verbindung, wie es WILBURN und Mitarbeiter [3] vermuteten, sondern einer Mischkristallbildung mit Schmelzpunktmaximum. Untersuchungen über die Abhängigkeit der Mischkristall-Gitterkonstanten von der che-

mischen Zusammensetzung zeigen eine Zunahme von c und eine Abnahme von a mit steigendem CaCO<sub>3</sub>-Gehalt (vgl. Bild 3). Die Mischkristalle erhöhen hierbei ihr c/a-Verhältnis von 1,28 für S<sub>H</sub> bis auf 1,31 für einen Mischkristall mit 25 Mol-% CaCO<sub>3</sub> (jeweils bei 700 °C). Das Volumen der Elementarzelle nimmt mit erhöhtem CaCO<sub>3</sub>-Gehalt nur ganz geringfügig und kaum meßbar ab. Es fällt auf, daß die Mischkristalle mit der höchsten Schmelztemperatur in bezug auf Gitterkonstanten, c/a-Verhältnis oder Volumen innerhalb der Mischkristallreihe nicht ausgezeichnet sind. Gleichzeitig sind sie bis zu den niedrigsten Temperaturen (ungefähr 425 °C) stabil, so daß hier der Existenzbereich für die Mischkristalle am stärksten ausgedehnt ist. Die hexagonale Soda-Hochtemperaturmodifikation S<sub>H</sub> wird somit durch den Einbau von ungefähr 8 Mol-% CaCO<sub>3</sub> im System Soda-Kalk am besten stabilisiert.

Zur Klärung der Ursachen, die zu dieser ungewöhnlichen Stabilisierung führen, sind weitergehende Untersuchungen zur Struktur der Mischkristalle geplant.

### 3. Doppelcarbonat Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Das Doppelcarbonat Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, das als Mineral „Nyerereit“ aus der Natur bekannt ist, entsteht durch Festkörperreaktion aus Soda und Kalk bereits oberhalb

Tabelle 1. d-Werte der einzelnen Sodamodifikationen und ihre Zuordnung

| S <sub>T</sub> bei 25 °C |       | S <sub>M</sub> bei ≈ 400 °C |               | S <sub>H</sub> bei 510 °C |               |
|--------------------------|-------|-----------------------------|---------------|---------------------------|---------------|
| I/I <sub>0</sub>         | d Å   | d Å                         | hkl mono-klin | d Å                       | hkl hexagonal |
| 3                        | 4,50  |                             |               |                           |               |
| 3                        | 4,15  |                             |               |                           |               |
| 8                        | 3,91  | 3,87                        | $\bar{2}01$   | 3,70                      | 101           |
| 3                        | 3,77  | 3,78                        | $\bar{1}11$   |                           |               |
| 15                       | 3,426 | 3,57                        | 111           |                           |               |
| 20                       | 3,239 | 3,46                        | 201           | 3,243                     | 002           |
| 90                       | 2,97  | 3,143                       | 002           |                           |               |
| 3                        | 2,94  |                             |               | 2,633                     | 102           |
| 3                        | 2,886 |                             |               |                           |               |
| 30                       | 2,71  | 2,732                       | $\bar{2}02$   |                           |               |
| 20                       | 2,706 |                             |               |                           |               |
| 70                       | 2,62  | 2,652                       | $\bar{1}12$   | 2,600                     | 110           |
| 50                       | 2,598 | 2,618                       | 020           |                           |               |
| 3                        | 2,59  |                             |               | 2,508                     | 112           |
| 100                      | 2,545 | 2,591                       | 310           |                           |               |
| 3                        | 2,498 |                             |               | 2,129                     | 201           |
| 3                        | 2,435 |                             |               |                           |               |
| 10                       | 2,397 |                             |               |                           |               |
| 100                      | 2,37  | 2,508                       | 112           |                           |               |
| 3                        | 2,36  |                             |               | 1,852                     | 202           |
| 8                        | 2,334 |                             |               |                           |               |
| 3                        | 2,300 |                             |               |                           |               |
| 50                       | 2,250 | 2,437                       | 202           |                           |               |
| 70                       | 2,193 | 2,188                       | 401           | 1,889                     | 222           |
| 70                       | 2,176 | 2,168                       | 221           |                           |               |
| 10                       | 2,129 |                             |               |                           |               |
| 3                        | 2,117 |                             |               | 1,784                     | 222           |
| 3                        | 2,093 |                             |               |                           |               |
| 3                        | 2,066 |                             |               |                           |               |
| 25                       | 2,034 | 2,085                       | 221           |                           |               |
| 60                       | 1,950 | 2,031                       | 401           | 1,929                     | 402           |
| 10                       | 1,929 | 1,929                       | 402           |                           |               |
| 50                       | 1,883 | 1,889                       | 222           | 1,800                     | 202           |
| 3                        | 1,848 |                             |               |                           |               |
| 7                        | 1,800 |                             |               |                           |               |
| 3                        | 1,785 |                             |               |                           |               |
| 5                        | 1,739 |                             |               | 1,726                     | 402           |
| 3                        | 1,721 | 1,784                       | 222           |                           |               |
| 20                       | 1,710 | 1,726                       | 402           |                           |               |

Bild 4. Röntgen-Heiz-Guinier-Aufnahme von Doppelcarbonat an Luft.

Oberhalb 580 °C zerfällt das hexagonal indizierte Doppelcarbonat in CaO und ebenfalls hexagonal indizierte SH-Mischkristalle.

(CuK $\alpha$ -Strahlung, Aufheizgeschwindigkeit etwa 20 grd/h, Filmvorschub 5 mm/h, Pt = Eichlinien von Platin.)

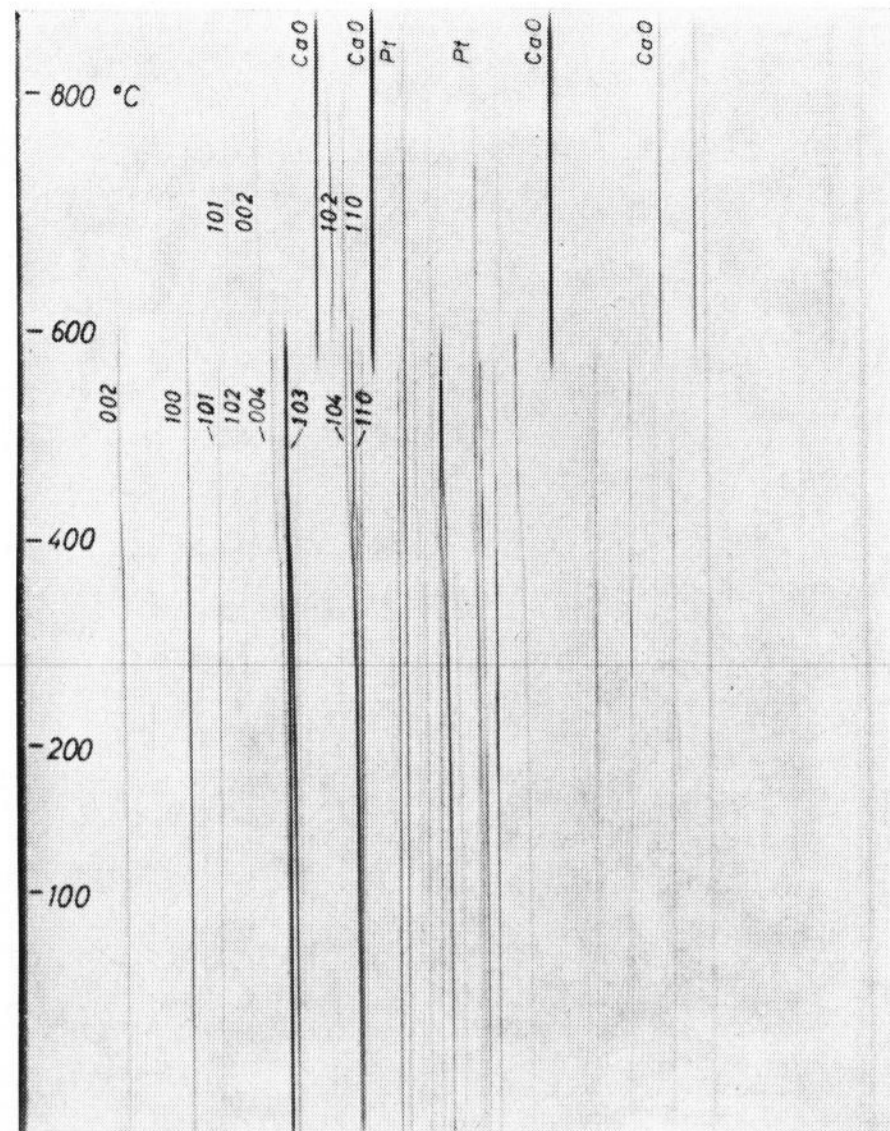
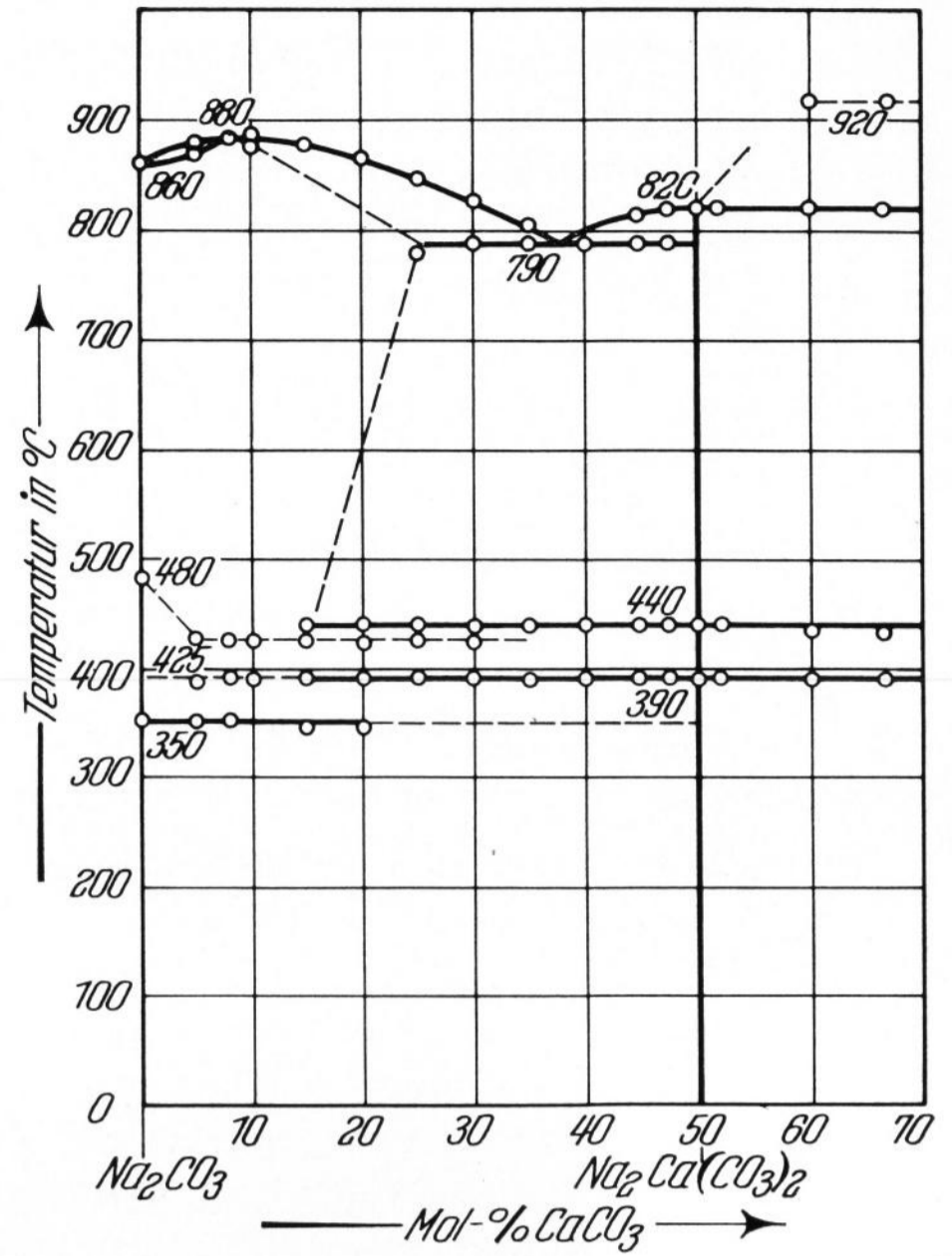


Bild 5. Phasendiagramm des Systems Soda-Kalk bei 1 atm CO<sub>2</sub>-Druck nach DTA- und Röntgen-Hochtemperatur-Untersuchungen.



von ungefähr 300 °C. Nach 12 h Tempern einer vorher befeuchteten Probe mit Soda im Überschuß war die Reaktion bei etwa 460 °C vollständig abgelaufen. Das gesamte CaCO<sub>3</sub> hatte sich mit Soda unter Bildung von Doppelcarbonat umgesetzt.

DTA-Analysen bestätigten die drei von WILBURN und Mitarbeitern [3] beschriebenen Doppelcarbonat-Modifikationen. Die Modifikationsänderungen sind reversibel und laufen nach folgendem Schema ab:



Die drei DC-Modifikationen wurden ebenfalls mittels Heiz-Guinier-Aufnahmen und die Tieftemperaturmodifikation mittels Einkristalluntersuchungen weiter verfolgt. Die Einkristallgewinnung von Doppelcarbonat gelingt am besten durch sehr langsames Abkühlen einer DC-Schmelze. Bei Zimmertemperatur liegt DC<sub>T</sub> in mm-großen, unverzwilligten Kristallen vor, deren kristallografische Daten in Tabelle 2 aufgeführt und mit den Werten von EITEL und SKALIKS [6] verglichen werden. DC<sub>T</sub> kristallisiert hexagonal in den wahrscheinlichen Raumgruppen P<sub>6</sub><sub>3</sub>, P<sub>6</sub><sub>3</sub>/m oder P<sub>6</sub><sub>3</sub>22. Von diesen Raumgruppen sind nach HOFFMANN [7] P<sub>6</sub><sub>3</sub> und P<sub>6</sub><sub>3</sub>/m wegen der ermittelten Laue-Symmetrie 6 mm und des gefundenen Piezo-Effektes auszuschließen.

Die Mitteltemperatur-Doppelcarbonat-Modifikation (DC<sub>M</sub>) besitzt ein ähnliches Röntgenbeugungsdiagramm wie DC<sub>T</sub>. Mit Hilfe von Hochtemperatur-Precession-Aufnahmen stellte HOFFMANN [7] fest, daß DC<sub>M</sub> ebenfalls hexagonal ist und die ungefähren Gitterkonstanten-

Tabelle 2. Einkristalldaten von Doppelcarbonat (DC<sub>T</sub>)

| Kristalldaten                           | Eigene Werte          | nach [6] |
|---|-----------------------|----------|
| a <sub>hex</sub> in Å                   | 20,17 ± 0,1           | 20,3     |
| c <sub>hex</sub> in Å                   | 12,17 ± 0,05          | 12,02    |
| z                                       | 32                    | 32       |
| ρ <sub>röntg</sub> in g/cm <sup>3</sup> | 2,57                  | 2,55     |
| ρ <sub>exp</sub> in g/cm <sup>3</sup>   | 2,54 (WINCHELL, 1964) |          |

beziehungen

$$a_{DC_T} \approx 2/\sqrt{3} a_{DC_M}$$

$$c_{DC_T} \approx c_{DC_M}$$

bestehen. Die Zahl der chemischen Formeleinheiten pro

Tabelle 3. d-Werte der Tief- und Hochtemperaturmodifikation von Doppelcarbonat

| I/I <sub>0</sub> | DC <sub>T</sub> bei 25 °C |               | DC <sub>H</sub> bei 500 °C |               |
|------------------|---------------------------|---------------|----------------------------|---------------|
|                  | d Å                       | hkl hexagonal | d Å                        | hkl hexagonal |
| 30               | 6,11                      | 002           | 6,44                       | 002           |
| 6                | 5,21                      | 112           |                            |               |
| 45               | 4,35                      | 400           | 4,42                       | 100           |
| 10               | 4,115                     | 401           | 4,17                       | 101           |
| 10               | 3,54                      | 402           | 3,363                      | 102           |
| 25               | 3,457                     | 213           |                            |               |
| 5                | 3,297                     | 420           |                            |               |
| 3                | 3,20                      | 421           |                            |               |
| 30               | 3,05                      | 004           | 3,209                      | 004           |
| 15               | 3,04                      | 511           |                            |               |
| 100              | 2,978                     | 403           | 3,079                      | 103           |
| 7                | 2,931                     | 332           |                            |               |
| 20               | 2,919                     | 114           |                            |               |
| 5                | 2,885                     | 204           |                            |               |
| 20               | 2,852                     | 323           |                            |               |
| 10               | 2,784                     | 512           |                            |               |
| 7                | 2,726                     | 521           |                            |               |
| 9                | 2,561                     | 423           |                            |               |
| 10               | 2,547                     | 522           | 2,600                      | 104           |
| 80               | 2,520                     | 440           | 2,549                      | 110           |
| 70               | 2,506                     | 404           |                            |               |
| 64               | 2,469                     | 441           |                            |               |
| 15               | 2,431                     | 324           |                            |               |
| 20               | 2,289                     | 215 und 442   | 2,368                      | 112           |
| 4                | 2,247                     | 622           |                            |               |
| 5                | 2,218                     | 613           |                            |               |
| 15               | 2,183                     | 514           |                            |               |
| 25               | 2,177                     | 800           | 2,209                      | 200           |
| 25               | 2,154                     | 712           |                            |               |
| 60               | 2,144                     | 801           | 2,176                      | 201           |
| 3                | 2,140                     | 443           | 2,136                      | 006           |

Elementarzelle ist hier  $z = 24$  und das röntgenografisch ermittelte spezifische Gewicht ist  $\rho = 2,39 \text{ g/cm}^3$ .

Die Hochtemperatur-Doppelcarbonat-Modifikation besitzt ein sehr linienarmes und einfach aufgebautes Röntgenbeugungsdiagramm. Es ist dem Diagramm von  $S_H$  sehr ähnlich und wurde ebenfalls hexagonal mit folgenden Gitterkonstanten indiziert:  $a = 5,10 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,83 \pm 0,02 \text{ \AA}$ .

Für  $z = 2$  errechnet sich die Röntgendichte zu  $\rho = 2,36 \text{ g/cm}^3$ .

Diese Werte gelten für  $500 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Röntgenbeugungsinterferenzen mit der Indizierung  $00l$  mit  $l = 2n + 1$  sind systematisch ausgelöscht, so daß  $DC_H$  und  $DC_T$  vermutlich in derselben Raumgruppe kristallisieren.

Das Doppelcarbonat schmilzt unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre kongruent ohne Anzeichen von Zersetzung in  $\text{CaCO}_3$  (oder  $\text{CaO} + \text{CO}_2$ ) und Schmelze bei  $820 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Wird DC jedoch an Luft langsam aufgeheizt, so zersetzt es sich oberhalb ungefähr  $580 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Ausscheidung von  $\text{CaO}$  und Bildung von Ca-ärmeren Mischkristallen mit dem maximalen  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt von ungefähr 27 Mol-% (vgl. Bilder 4 und 5).

#### 4. Versuche zur Synthese von „Shortit“

Die aus der Natur bekannte und von FAHEY [8] beschriebene Verbindung „Shortit“  $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$  konnte in dem System Soda-Kalk weder aus der Schmelze noch durch Festkörperreaktion aus  $\text{CaCO}_3$  und DC bei höheren Temperaturen hergestellt werden. Ein zu einer Tablette gepreßtes Gemisch aus DC und  $\text{CaCO}_3$  reagierte selbst nach einwöchigem Tempern bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer weiteren Woche bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre nicht unter Bildung der gesuchten Verbindung. Die in dem System  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  auftretende analoge Verbindung  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$  entsteht nach KRÖGER, ILLNER und GRAESSER [9] bei einem  $\text{CO}_2$ -Druck von 50 atm. Es wird

daher vermutet, daß „Shortit“ ebenfalls nur bei höheren  $\text{CO}_2$ -Drucken synthetisiert werden kann.

#### 5. Zusammenfassung

Zusammenfassend wurde für das System Soda-Kalk ein Phasendiagramm aufgestellt, wie es in Bild 5 wiedergegeben ist. Das Diagramm gilt für einen  $\text{CO}_2$ -Druck von 1 atm.

Soda bildet drei Modifikationen, wobei  $S_T$  und  $S_M$  pseudohexagonal und  $S_H$  hexagonal sind.  $S_H$  kann unter Mischkristallbildung bis zu maximal 27 Mol-%  $\text{CaCO}_3$  in sein Gitter einbauen. Hierbei durchläuft die Mischkristall-Schmelztemperaturkurve bei etwa 8 Mol-% ein Maximum, ohne daß eine neue Verbindung gebildet wird. Gleichzeitig ist die Bildungstemperatur für die  $S_H$ -Mischkristallphase um etwa 55 grd gegenüber reinem Soda erniedrigt, d. h.  $S_H$  wird durch den Einbau von  $\text{CaCO}_3$  beträchtlich stabilisiert.

Das Doppelcarbonat bildet drei hexagonale Modifikationen, wobei die a-Gitterkonstante des  $DC_T$  bei  $DC_M$  auf  $\sqrt{3}/2$  und bei  $DC_H$  auf  $1/4$  der ursprünglichen  $DC_T$ -a-Konstante verkleinert ist. c bleibt ungefähr konstant. Entsprechend verringert sich die Zahl der chemischen Formeleinheiten pro Elementarzelle von 32 für  $DC_T$  über 24 für  $DC_M$  auf schließlich 2 für  $DC_H$ .

Sowohl Doppelcarbonat als auch Soda streben mit steigender Temperatur eine geringere Zahl von Formeleinheiten in ihrer Elementarzelle und in ihrem Aufbau eine höhere Symmetrie an.

Die Verbindung  $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ , aus der Natur als „Shortit“ bekannt, konnte bei 1 atm  $\text{CO}_2$ -Druck nicht hergestellt werden.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für viele wertvolle Diskussionen dankt der Autor Herrn Professor Dr. H. WONDRAUSCHEK herzlich. Den Mitarbeitern des Min. Institutes, insbesondere Dr. G. WEITZ und N. HOFFMANN, sei für ihre Ratschläge und Unterstützung ebenfalls herzlich gedankt.

#### 6. Literatur

- [1] NIGGLI, P.: Gleichgewichte zwischen  $\text{TiO}_2$  und  $\text{CO}_2$  sowie  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CO}_2$  in Alkali-, Kalk-Alkali- und Alkali-aluminatschmelzen. Z. anorg. allg. Chem. **98** (1916) S. 241 bis 326.
- [2] NIGGLI, P.: Untersuchungen an Carbonat- und Chloridschmelzen. Z. anorg. allg. Chem. **106** (1919) S. 126–135.
- [3] WILBURN, F. W., METCALFE, S. A. und WARBURTON, R. S.: Differential thermal analysis, differential thermogravimetric analysis and high temperature microscopy of reactions between the major components of a sheet glass batch. Glass Technol. **6** (1965) S. 107–114.
- [4] JAFFRAY, I. und MARTIN, P.: Sur les points de transition du carbonate de sodium anhydre. C. R. Acad. Sci. **236** (1953) S. 1755–1756.
- [5] KHLAPOVA, A. N.: New data on the polymorphism of sodium carbonate. (Orig. russ.) Dokl. Akad. Nauk SSSR **116** (1957) S. 957–960.
- [6] EITEL, W. und SKALIKS, W.: Über einige Doppelcarbonate der Alkalien und der Erdalkalien. Z. anorg. allg. Chem. **183** (1929) S. 263–286.
- [7] HOFFMANN, N.: Ein Heizaufsatz für die Precession-Kamera und seine Anwendungen auf die Untersuchung der Modifikationen der  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ . Dipl.-Arb. TH Karlsruhe 1968.
- [8] FAHEY, I. I.: Shortite, a new carbonate of sodium and calcium. Amer. Mineral. **24** (1939) S. 514.
- [9] KRÖGER, C., ILLNER, K. W. und GRAESSER, W.: Über die Systeme Alkali-oxid-CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CO}_2$ . Die Reaktionsdrucke im System  $\text{K}_2\text{O}$ -CaO- $\text{SiO}_2$ - $\text{CO}_2$ . Z. anorg. allg. Chem. **251** (1943) S. 270–284. [Ref. Glastechn. Ber. **23** (1950) S. 23.] (49255)