

DK 541.123.3:546.33:546.33'161:546.284

**Beitrag zum System  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-NaF}$** 

Von ALEXANDER WILLGALLIS, Berlin

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie der Freien Universität Berlin)

(Eingegangen am 3. September 1969)

Um die Lösungs- bzw. Reaktionsvorgänge von Schmelzen gegenüber  $\text{SiO}_2$ , Silicaten oder gewissen Metalloxiden, wie sie z. B. auch bei der Glasherstellung und Metallverhüttung sowie im Bereich der Petrogenese ablaufen, zu verstehen, sind Betrachtungen der entsprechenden Schmelzgleichgewichte unerlässlich. Als Modellfall einer besonders aggressiven Schmelze wird hier aus dem Zustandsdiagramm des Systems  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-NaF}$  das Teilsystem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-NaF}$  behandelt. Es ist nur teilweise und widersprüchlich bearbeitet. Erschwert werden die Untersuchungen in solchen Fluoridsystemen durch Fluorverluste. Beim Natriummetasilicat wird ein noch nicht beschriebener Umwandlungseffekt beobachtet. Das Dreistoffdiagramm weist ein einfaches Eutektikum ohne neue Verbindungsbildung auf.

Das Studium oxidisch-fluoridischer Schmelzgleichgewichte ist von vielseitigem Interesse für den Keramiker, Glas- und Hüttentechniker. Es gibt Aufschluß über die Bildung und Natur der Trübung in Glasuren, Emailen und Gläsern und dient dem Verständnis hüttentechnischer Prozesse (z. B. Flußmittel, Schmelzelektrolyse des Aluminiums).

Ein weiterer Gesichtspunkt bei der Bearbeitung speziell silicatischer Systeme mit einer Fluoridkomponente liegt in der Möglichkeit, sie bei petrologischen Studien als Modellsystem an Stelle von Hydroxyl-Silicatsystemen heranzuziehen, da ihre Reaktionen im Gegensatz zu wasserhaltigen Systemen experimentell besser zu handhaben sind [1, 2].

Von grundlegender Bedeutung ist die Bestimmung oxidisch-fluoridischer Phasengleichgewichte für die Untersuchung von Lösungs- bzw. Korrosionserscheinungen an keramischen und speziell silicatischen Materialien in Gegenwart fluorhaltiger Schmelzen und deren gasförmiger Produkte.

Das Auftreten flüchtiger Bestandteile, sei es durch Verdampfung, Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte in der Schmelze oder mit der Atmosphäre, muß sorgfältig bei solchen Systemuntersuchungen berücksichtigt werden, da sie zwangsläufig zu einer Konzentrationsverschiebung führen [3, 4]. Vermutlich sind widersprüchliche Angaben in der Literatur auf diese Schwierigkeiten zurückzuführen. In großem Umfang kann es bei hüttentechnischen Prozessen zu solchen unangenehmen Verlusterscheinungen an Fluor (Fluorabbrand) kommen [5].

Im Hinblick auf Untersuchungen über Auflösungs- vorgänge an Silicaten wurde in dieser Arbeit die Phasenbeziehung  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-NaF}$  ermittelt sowie eine Nachbestimmung der entsprechenden binären Systeme durchgeführt.

**1. Experimenteller Teil****1.1. Präparation**

Die verschiedenen Natriumsilicate wurden entweder aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  p. a. und Quarzpulver (Minas Gerais) oder aus  $\text{NaOH}$  p. a. und Aerosil<sup>1)</sup> hergestellt. Im ersten Fall entstanden die Gläser durch Decarbonatisieren und Einschmelzen der Mischungen im bedeckten Pt-Au(95/5)-Tiegel. Diese Tiegellegierung eignet sich gut für derartige Glasflüsse, da sie sich beim Erkalten restlos von der Tiegelwand ablösen. Das Schmelzverfahren hat jedoch den Nachteil, daß wegen des beschränkten Tiegel-

inhaltes jeweils nur geringe Mengen in Ansatz gebracht werden können. Außerdem muß man, um eine möglichst vollständige Vertreibung des  $\text{CO}_2$  zu erreichen, die Mischung 1 bis 2 h bei  $800^\circ\text{C}$  glühen und sie anschließend bei  $1000$  bis  $1200^\circ\text{C}$  bis 7 h schmelzen, wodurch die  $\text{Na}_2\text{O}$ -reichen Gemische die Tiegel angreifen und Gold aus dem Tiegelmateriale aufnehmen.

Deshalb zog man später die Darstellung mit  $\text{NaOH}$  und Aerosil vor. Die feinverteilte Kieselsäure wurde in der berechneten Menge  $\text{NaOH}$  unter Schütteln in einer Polyäthylenflasche aufgelöst. Das entstandene Natronwasserglas wurde auf dem Wasserbad bis zur sirupartigen Konsistenz eingedampft und danach in V2A-Stahltellern im Trockenschrank bei  $300^\circ\text{C}$  zu einer schaumigen, glasartigen Masse getrocknet. Dieses Material ließ sich leicht zerdrücken und konnte in der Achatkugelmühle sehr rasch gemahlen und homogenisiert werden. Die Verwendung von Mahlgefäßen aus Korund führte nach der Erfahrung des Autors zu Abriebverunreinigungen bis zu 1 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Entfernung des restlichen Wassergehaltes bis auf unbedeutende Spuren erfolgte durch Schmelzen des Gutes bei etwa  $1100^\circ\text{C}$  für etwa 2 h. Es wurden 25 verschiedene Gläser hergestellt, deren Zusammensetzung zwischen  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  variierte. Durch Zugabe von 5, 10, 15, 20 bzw. 50 Gew.-%  $\text{NaF}$  (p. a. Merck) zu diesen Glaspulvern wurden jeweils 5-g-Proben des Dreistoffsystems dargestellt.

Diese Pulvermischungen mußten sorgfältig durch wiederholtes Umschmelzen und anschließendes Zerkleinern homogenisiert werden. Die Schmelzdauer betrug 4 bis 5 h. In der normalen Ofenatmosphäre ist dabei eine Verschiebung der Ausgangszusammensetzung durch Verdampfung ( $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) und flüchtige Reaktionsprodukte ( $\text{HF}$ ,  $\text{SiF}_4$ ) unvermeidlich [4].

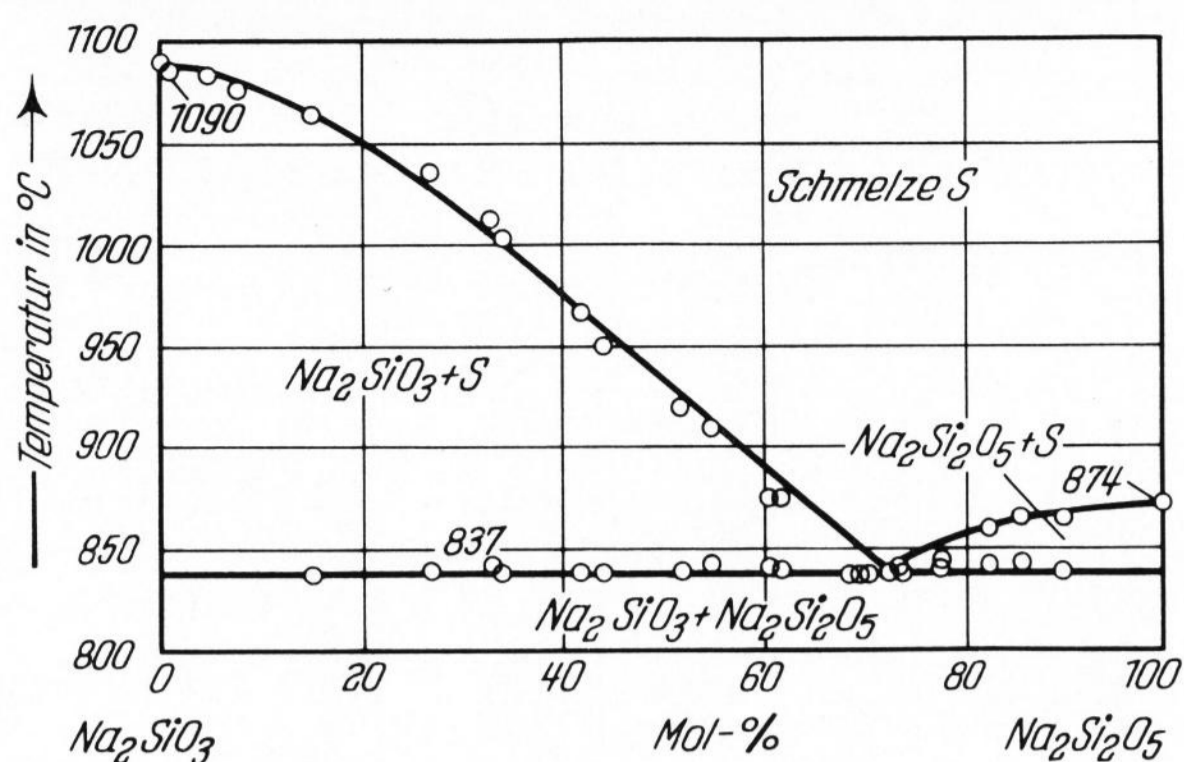
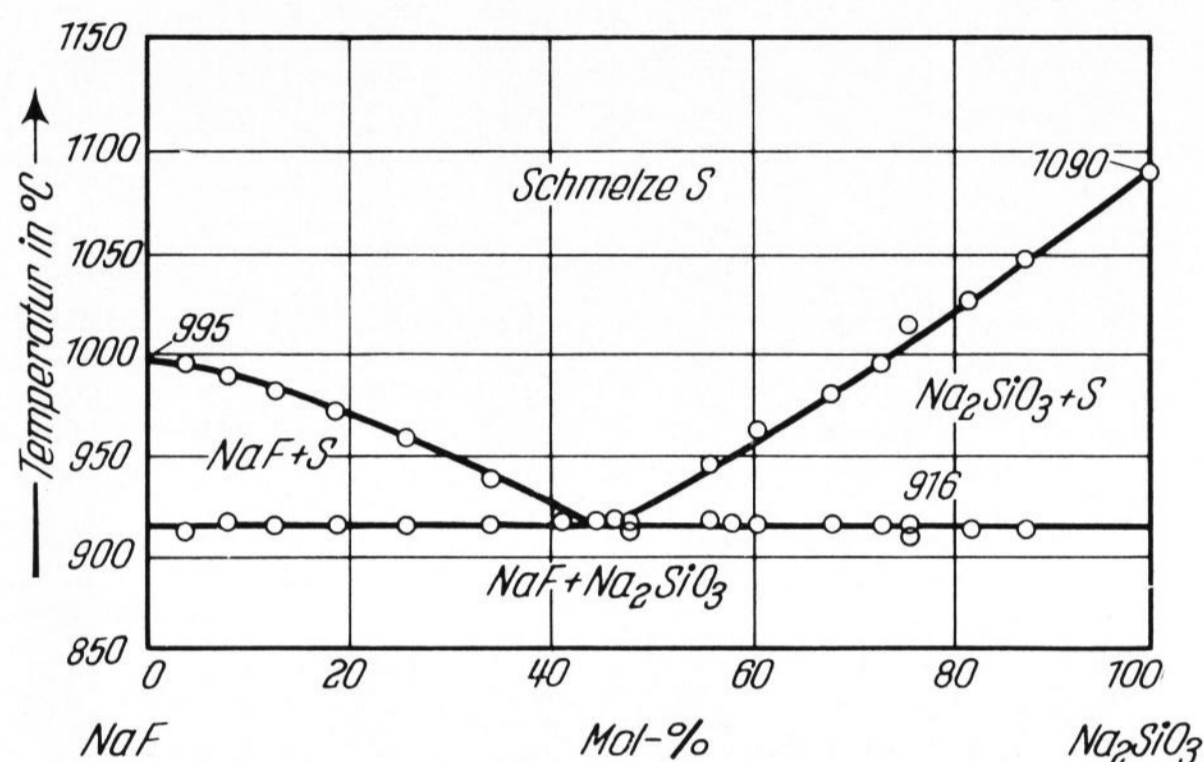
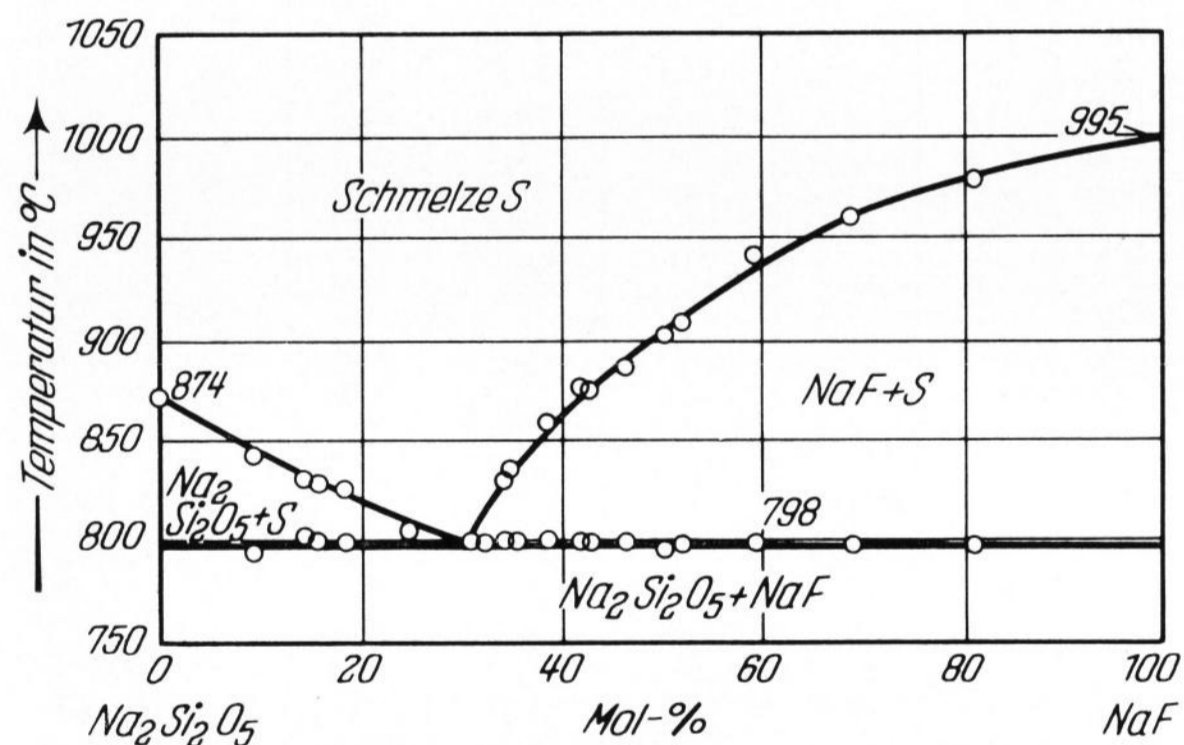
**1.2. Chemische Analyse der Schmelzproben**

Die auftretenden Verlustreaktionen machten eine nachträgliche Analyse sämtlicher Schmelzen erforderlich. Natrium wurde flammenfotometrisch bestimmt. Das Fluor wurde pyrohydrolytisch aus den mit  $\text{WO}_3$  vermischten Proben abgetrennt. Dieser Vorgang erfolgte mit Wasserdampf bei etwa  $950^\circ\text{C}$ . Der Fluoridgehalt wurde durch Titration mit Thoriumnitrat unter Verwendung von Alizarin S als Indikator ermittelt. Die Reproduzierbarkeit der Methode liegt bei 3 bis 4 Rel.-%. Nur in Ausnahmefällen wurde auch Silicium kolorimetrisch mit der Molybdänblau-Methode bestimmt. Bei dem größeren Si-Gehalt der Proben war es nämlich wegen der nicht allzu großen Genauigkeit dieses Analysenverfahrens vernünftiger, auf die Bestimmung von Si im allgemeinen

<sup>1)</sup> Chemisch reine Kieselsäure (Hersteller: Degussa, Frankfurt (Main)).

Tabelle 1. Zusammensetzung und Schmelztemperaturen (DTA) im System  $Na_2SiO_3-Na_2Si_2O_5-NaF$   
(Genauigkeit der Temperaturangabe  $\pm 3$  grd.)

Probe Nr.	Gew.-%		Mol-%			Solidus-temp. in °C	Liquidus-temp. in °C	Probe Nr.	Gew.-%		Mol-%			Solidus-temp. in °C	Liquidus-temp. in °C
	Na <sub>2</sub> O	NaF	Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	NaF				Na <sub>2</sub> O	NaF	Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	NaF		
1	50,9	—	—	100,0	—	—	1090	78	35,5	4,7	61,6	21,9	16,5	774	809
2	50,6	—	0,7	99,3	—	—	1086	79	35,0	3,4	71,5	16,7	12,8	775	826
3	49,7	—	4,4	95,6	—	—	1084	80	34,5	4,5	68,9	14,9	16,2	777	820
4	49,0	—	7,6	92,5	—	—	1076	81	34,4	4,9	68,0	14,7	17,3	774	816
5	47,3	—	14,9	85,1	—	—	836	82	45,9	7,6	3,7	76,6	19,7	773	1022
6	44,9	—	26,6	73,4	—	—	838	83	43,6	7,6	12,0	67,5	20,5	774	1011
7	43,7	—	32,7	67,3	—	—	840	84	41,9	7,6	19,1	59,7	21,2	774	981
8	43,5	—	33,8	66,2	—	—	837	85	41,0	7,7	22,7	55,7	21,6	775	960
9	42,3	—	41,4	58,6	—	—	837	86	38,7	7,5	33,6	44,1	22,3	775	906
10	41,7	—	44,0	56,0	—	—	837	87	37,6	7,3	39,6	37,9	22,5	775	862
11	40,5	—	51,2	48,4	—	—	837	88	35,0	7,4	53,0	23,2	23,8	772	—
12	40,0	—	54,6	45,4	—	—	841	89	34,3	7,6	55,9	19,4	24,7	777	790
13	39,1	—	60,4	39,7	—	—	839	90	33,7	8,1	57,7	16,0	26,3	773	—
14	39,0	—	61,6	38,4	—	—	838	91	33,5	8,0	59,2	14,7	26,1	775	781
15	38,0	—	68,3	31,7	—	—	835	92	33,7	7,4	60,7	14,8	24,5	775	798
16	37,9	—	69,3	30,7	—	—	835	93	45,3	9,6	1,9	74,2	23,9	—	1014
17	37,8	—	69,8	30,2	—	—	836	94	44,5	8,8	6,5	70,9	22,6	771	1007
18	37,5	—	71,9	28,1	—	—	837	95	42,7	9,3	12,1	63,5	24,4	772	990
19	37,5	—	72,2	27,8	—	—	838	96	40,7	8,9	20,7	54,8	24,5	773	966
20	37,4	—	72,8	27,2	—	—	836	97	39,4	9,5	25,0	48,6	26,4	774	938
21	36,8	—	77,3	22,7	—	—	839	98	39,4	9,1	26,0	48,4	25,6	776	932
22	36,1	—	82,2	17,8	—	—	841	99	37,9	9,5	31,6	41,5	26,9	776	896
23	35,7	—	85,8	14,2	—	—	841	100	37,7	9,4	32,5	40,5	27,0	777	886
24	35,2	—	90,1	9,9	—	—	837	101	36,3	9,4	39,3	33,0	27,7	777	857
25	34,0	—	100,0	—	—	—	—	102	35,5	9,5	42,8	28,8	28,4	774	831
26	48,4	4,7	—	87,5	12,5	—	913	103	35,4	8,7	46,0	27,3	26,7	777	803
27	47,1	7,3	—	81,4	18,6	—	913	104	35,0	9,6	45,0	26,3	28,7	777	812
28	45,8	9,8	—	76,0	24,0	—	916	105	34,5	8,8	50,5	22,2	27,3	—	774
29	45,7	10,0	—	75,6	24,4	—	911	106	34,0	9,1	52,1	19,6	28,3	—	773
30	45,0	11,4	—	72,8	27,2	—	915	107	34,1	8,8	53,1	19,4	27,5	773	783
31	43,7	13,9	—	68,0	32,0	—	916	108	32,6	9,0	60,2	10,8	29,0	776	794
32	41,4	18,4	—	60,4	39,6	—	916	109	32,5	9,5	58,5	11,3	30,2	776	791
33	40,6	20,0	—	57,9	42,1	—	914	110	31,4	9,2	66,0	3,7	30,3	775	791
34	39,9	21,4	—	55,8	44,2	—	918	111	41,9	13,6	6,6	61,1	32,3	—	978
35	36,9	27,4	—	47,7	52,3	—	915	112	40,0	13,0	14,1	53,4	32,5	770	962
36	36,3	28,5	—	46,3	53,7	—	915	113	38,6	13,7	17,2	48,6	34,1	771	939
37	35,5	30,0	—	44,5	55,5	—	916	114	37,6	13,2	22,9	42,9	34,2	770	907
38	34,0	33,0	—	41,1	58,9	—	917	115	37,3	14,4	21,2	42,5	36,3	774	908
39	30,5	40,0	—	34,0	66,0	—	916	116	36,3	13,7	27,1	37,1	35,8	771	882
40	25,4	50,0	—	25,6	74,4	—	915	117	35,3	14,8	28,2	33,5	38,3	777	858
41	20,3	60,0	—	18,6	81,4	—	916	118	34,4	14,0	34,1	28,4	37,5	775	833
42	15,2	70,0	—	12,8	87,2	—	905	119	33,8	14,0	36,8	25,2	38,0	771	809
43	10,2	80,0	—	7,9	92,1	—	917	120	33,4	14,7	36,7	24,0	39,3	770	842
44	9,1	90,0	—	3,7	96,3	—	912	121	33,3	14,3	38,0	23,2	38,8	777	844
45	33,2	2,3	90,6	—	9,4	—	795	122	33,5	13,3	40,0	23,0	37,0	774	827
46	32,8	3,7	85,7	—	14,3	—	801	123	32,8	14,6	39,8	20,6	39,6	775	850
47	32,6	4,1	84,3	—	15,7	—	800	124	33,0	12,8	44,1	19,6	36,3	775	839
48	32,4	4,9	81,8	—	18,2	—	799	125	33,1	12,8	43,5	20,1	36,4	776	834
49	31,6	7,0	75,3	—	24,7	—	800	126	33,0	11,8	47,5	17,8	34,7	773	826
50	30,9	9,3	69,3	—	30,7	—	799	127	32,2	13,7	44,8	16,6	38,6	776	848
51	30,7	9,9	67,8	—	32,2	—	798	128	31,8	13,4	47,9	13,7	38,4	774	848
52	30,4	10,7	65,7	—	34,3	—	800	129	30,8	13,4	52,9	8,1	39,0	774	858
53	30,2	11,1	64,8	—	35,2	—	800	130	30,7	14,0	51,4	8,4	40,2	774	870
54	29,7	12,7	61,2	—	38,8	—	800	131	40,5	19,1	1,7	57,2	41,1	—	952
55	29,1	14,5	57,7	—	42,3	—	799	132	38,7	19,8	6,1	50,9	43,0	773	948
56	29,0	14,7	57,2	—	42,8	—	799	133	38,1	18,7	10,0	48,0	42,0	770	936
57	28,4	16,5	53,8	—	46,2	—	799	134	36,4	20,0	13,2	42,0	44,8	774	910
58	27,6	19,0	49,7	—	50,3	—	795	135	35,6	18,5	18,7	37,9	43,4	771	886
59	27,2	20,0	47,9	—	52,1	—	797	136	34,5	19,0	21,6	33,4	44,8	773	872
60	25,3	25,2	40,6	—	59,4	—	799	137	32,6	18,0	30,9	24,2	44,9	774	867
61	22,5	33,8	31,6	—	68,9	—	798	138	31,6	18,0	34,9	19,5	45,6	772	872
62	17,1	49,8	18,9	—	81,1	—	798	139	31,1	18,0	36,9	17,0	46,1	774	882
63	47,5	4,7	3,4	83,8	12,8	—	—	140	29,5	18,4	43,0	9,1	47,9	772	883
64	46,7	3,6	8,9	80,9	10,2	—	770	141	28,7	19,0	44,6	6,0	49,4	775	894
65	44,9	3,8	15,8	73,2	11,0	—	771	142	27,7	20,0	45,6	2,8	51,6	775	904
66	42,6	4,4	24,5	62,2	13,3	—	771	143	31,5	20,0	30,3	21,3	48,4	777	900
67	41,8	3,8	30,3	57,9	11,8	—	772	144	25,1	48,1	2,6	23,5	73,9	—	953
68	41,3	4,9	29,3	55,7	15,0	—	774	145	23,2	49,1	5,6	18,6	75,8	771	958
69	40,2	4,3	36,7	49,7	13,6	—	774	146	23,0	47,2	8,3	16,6	75,1	775	969
70	39,6	4,8	38,3	46,6	15,1	—	776	147	21,8	49,3	8,4	14,7	76,9	775	967
71	38,7	4,3	44,8	41,1	14,1	—	773	148	19,7	49,9	12,5	8,6	78,9	775	970
72	38,2	4,6	46,5	38,5	15,0	—	774	149	19,8	48,5	14,1	7,6	78,3	777	974
73	37,6	4,5	50,0	35,0	15,0	—	775	150	19,6	48,9	14,0	7,4	78,6	774	974
74	37,4	4,3	51,8	33,6	14,6	—	776	151	18,3	50,2	15,3	4,5	80,2	777	974
75	36,6	4,4	56,2	28,8	15,0	—	776	152	17,7	49,9	17,2	2,2	80,6	776	973
76	36,1	4,0	61,0	24,8	14,2	—	775	153	17,3	49,5	18,8	0,4	80,9	776	980
77	35,1	4,7	64,0	19,6	16,4	—	775	154	17,0	50,3	18,3	0,3	81,4	774	978

Bild 1. Zweistoffsystem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .Bild 2. Zweistoffsystem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ - $\text{NaF}$ .Bild 3. Zweistoffsystem  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - $\text{NaF}$ .

zu verzichten, da die Lage der untersuchten Proben im Dreistoffsystem ohnehin durch die beiden anderen Elemente genau festgelegt ist.

Die Ergebnisse dieser Analysenreihen sind in Tabelle 1 verzeichnet. Größere Verluste entstanden, wie bereits früher gezeigt werden konnte [4], durch Verdampfung von NaF. Von den eingesetzten 5-g-Pulvermischungen entwichen maximal 80 bis 150 mg NaF. So entstand bei einer Probe mit ursprünglich 5 Gew.-% NaF im Laufe der Herstellung ein Verlust von maximal 30% der eingesetzten NaF-Menge.

### 1.3. Thermische Analyse

Die Ermittlung der Schmelzgewichte und Modifikationswechsel erfolgte im wesentlichen differentialthermoanalytisch. Dabei wurde die differenzkalorimetrische Meßweise benutzt [6, 7]. Die Substanz befindet sich in einem bedeckten Mikrotiegel aus Pt-Au von etwa

0,9 cm<sup>3</sup> Inhalt, der, gestützt auf das Isolierröhrchen des Thermolements, mit diesem direkt in Kontakt ist. Somit wird Korrosion oder eine mechanische Beschädigung der Thermolementperle durch die schmelzende Probe vermieden. Mit einem Kompensationsmeßschrank<sup>2)</sup>, dessen maximale Empfindlichkeit bei Vollauschlag 50  $\mu\text{V}$  beträgt, wurden auch schwache thermische Effekte (Größenordnung 1 cal/g) noch einwandfrei registriert. Die Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit wurde mit 5 grad/min gewählt.

Da bei dem zur Glasbildung neigenden System das normale Kristallisationsverhalten ganz oder teilweise unterbleibt oder verzögert ist, können die Abkühlungskurven der Differentialthermoanalysen nicht verwendet werden. Aus diesem Grund wurden nur Aufheizdiagramme hergestellt. In dem Meßtiegel befinden sich etwa 0,8 bis 1,2 g der gepulverten Substanz. Sie wird bis zum Schmelzen (900 bis 1100 °C) erhitzt und wieder langsam auf 650 bis 700 °C abgekühlt und mindestens 6 h bei dieser Temperatur getempert. Die mikroskopische Prüfung ergab vollkommene Kristallisation der Proben. Es wurden jeweils 2 bis 3 Erhitzungskurven aufgenommen. Meist zeigten die thermischen Effekte gute Übereinstimmung innerhalb 3 bis 4 grad. Da es meßtechnisch günstiger ist, wenn das thermische Verhalten der Inertprobe den zu untersuchenden Stoffen ähnlich ist, wurde die höchstschmelzende Komponente des Systems  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  teilweise als Bezugsprobe gewählt. Für die  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -reichen Proben dagegen wurde wie üblich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwandt. Zur Eichung der PtRh-Pt-Thermolemente standen Eichmetalle wie Cu (1083,3°C), Al (660,0 °C) und Zn (419,5 °C) vom National Bureau of Standards zur Verfügung.

Schwierigkeiten bei der Festlegung der Liquidus- oder Solidustemperatur gab es im Konzentrationsbereich der Eutektika. Dabei wurden die Peaks der Schmelzwärmen so groß, daß eine Trennung der beiden dicht beieinanderliegenden thermisch ungleich großen Effekte ungenau oder unmöglich wurde. Dieser Umstand erschwerte häufig eine exakte Festlegung der Eutektika. In diesen Fällen wurden die Proben zusätzlich mit der Abschreckmethode [8] untersucht.

<sup>2)</sup> Hersteller: Hartmann und Braun.

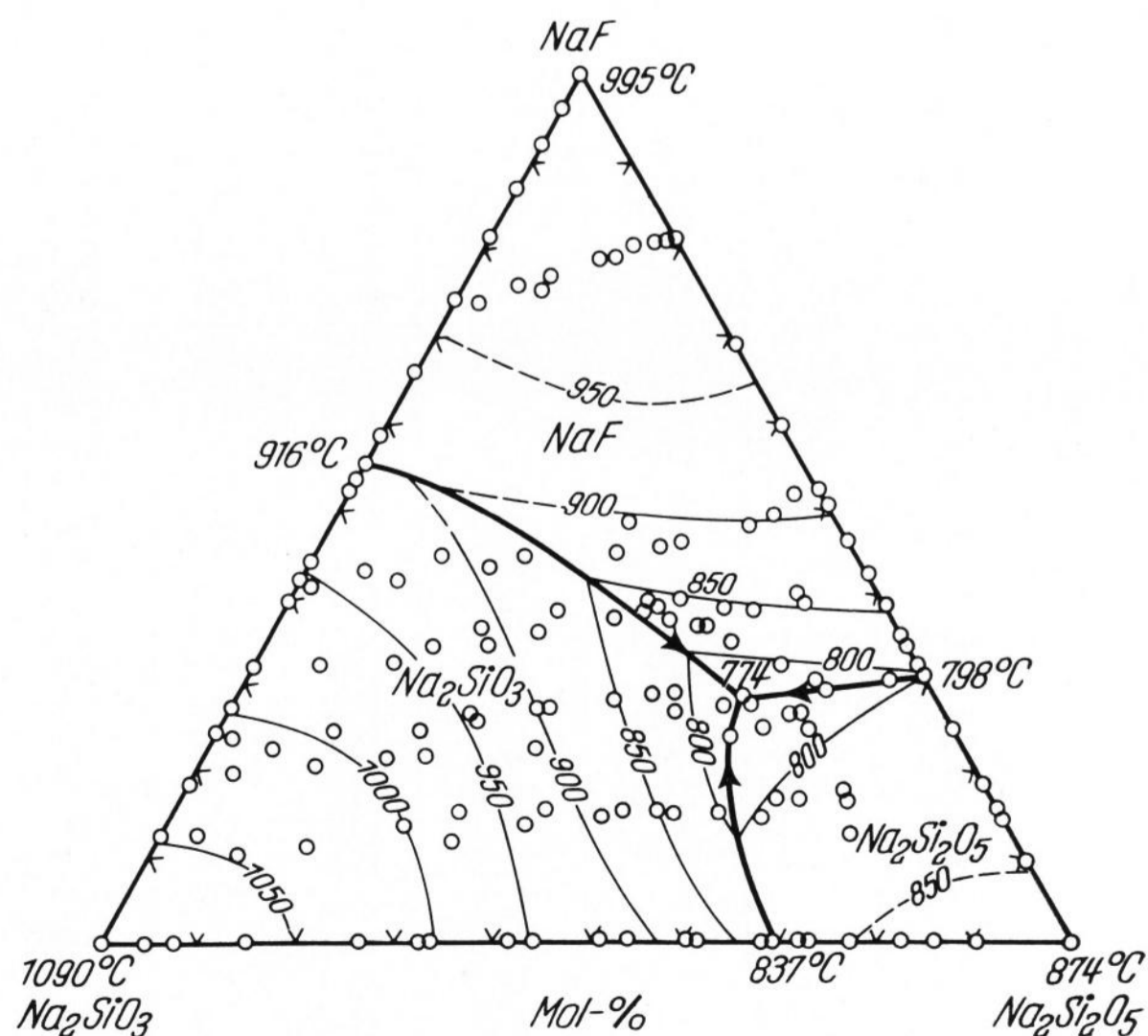
Bild 4. Dreistoffsystem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - $\text{NaF}$ .

Tabelle 2. Ergebnisse der Abschreckversuche im Bereich der Eutektika (Genauigkeit der Temperaturangabe  $\pm 2$  grd.)

Probe Nr.	Abschrecktemperatur in °C	Phase
ternäres Eutektikum		
106	775	Eutektikum
107	775	Eutektikum + $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
106	777	alles Glas
107	777	meist Glas + $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
106	779	alles Glas
107	779	alles Glas
binäres Eutektikum: $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaF}$		
37	917	Eutektikum
35	917	Eutektikum + sehr wenig $\text{Na}_2\text{SiO}_3$
binäres Eutektikum: $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-NaF}$		
50	797	Eutektikum
50	798	Glas
binäres Eutektikum: $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$		
17	837	Glas + $\text{Na}_2\text{SiO}_3$
20	837	Glas + $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

## 2. Ergebnisse und Diskussion

Die Meßergebnisse aus den Tabellen 1 und 2 sind in den Phasendiagrammen (Bilder 1 bis 4) dargestellt. Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung der invarianten Punkte des Systems. Neben den Umwandlungserscheinungen von  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , die bereits mehrfach bearbeitet wurden [9, 10], konnte auch für  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  mit Hilfe der DT-Analyse eine ähnliche Erscheinung beobachtet werden. Bei  $1040^\circ\text{C} \pm 2$  grd ist ein schwacher, spontan reversibler Effekt von schätzungsweise 1 bis 2 cal/g zu verzeichnen.

Das binäre System  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (Bild 1) stimmt unter Berücksichtigung der Analysenfehler befriedigend mit den Angaben der Literatur [9, 11] über-

## 3. Literatur

- [1] GRIGORIEW, D. P. und ISKJUL, E. W.: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol. **1** (1937) S. 77.
- [2] YERSHOWA, Z. P. und OLSHANSKY, Y. J.: Equilibrium of immiscible liquids in the systems of the  $\text{MeF}_2\text{-MeO-SiO}_2$  type. Geochim. **3** (1957) S. 213–221.
- [3] MUKERJI, J.: A data technique used in the study of the phase equilibrium diagram  $\text{CaO-CaF}_2\text{-2 CaO-SiO}_2$ . Central Glass & Ceram. Res. Inst. Bull. **10** (1963) S. 78 bis 81.
- [4] RANGE, K. J. und WILLGALLIS, A.: Über Reaktionen in Schmelzen des Systems  $\text{NaF-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{(-H}_2\text{O)}$ . Radex-Rdsch. **2** (1964) S. 75–84.
- [5] JOCHMANN, F.: Die Fluorverflüchtigung (Fluorabbrand) aus einem Opakglas in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit. Sprechsaal **90** (1957) S. 210–212.
- [6] BOERSMA, S. L.: A theory of differential thermal analysis and new methods of measurement and interpretation. J. Amer. ceram. Soc. **38** (1955) S. 281–284. [Ref. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 294.]
- [7] SCHWIETE, H.-E. und HUMMEL, CH.: Thermochemische Untersuchungen im System  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ . (Forschungsber. Wirtschafts- und Verkehrsmin. Nordrh.-Westf. Nr. 515.) Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 327–335, 413–420.
- SCHWIETE, H.-E. und ZIEGLER, G.: Grundlagen und Anwendungsbereiche der dynamischen Differenzkalorimetrie. Ber. Dt. keram. Ges. **35** (1958) S. 193–204. [Ref. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 410.]
- [8] SHEPHERD, E. S. und RANKIN, G. A.: Die binären Systeme von Tonerde mit Kieselsäure, Kalk und Magnesia. Z. anorg. Chem. **68** (1910) S. 370–420.
- [9] KRACEK, F. C.: The system sodium oxide-silica. J. phys. Chem. **34** (1930) S. 1583–1598. [Ref. Glastechn. Ber. **9** (1931) S. 167.]
- KRACEK, F. C.: Phase equilibrium relations in the system  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_3\text{-SiO}_2$ . J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) S. 2863–2877. [Ref. Glastechn. Ber. **18** (1940) S. 132.]
- [10] WILLGALLIS, A. und RANGE, K. J.: Zur Polymorphie des  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 194–200.
- [11] MOREY, G. W. und BOWEN, N. L.: The binary system sodium metasilicate-silica. J. phys. Chem. **28** (1924) S. 1167–1179.
- [12] BOOTH, H. S. und STARRS, B. A.: The system sodium metasilicate-sodium fluoride. J. phys. Chem. **35** (1931) S. 3553–3557. [Ref. Glastechn. Ber. **10** (1932) S. 562.]
- [13] BOOTH, H. S., STARRS, B. A. und BAHNSEN, M. J.: The system sodium disilicate-sodium fluoride. J. phys. Chem. **37** (1933) S. 1103–1107. [Ref. Glastechn. Ber. **13** (1935) S. 128.]
- [14] BELJAJEW, I. N. und SIGIDA, N. P.: Umsetzung von Titanaten und Fluoriden des Lithiums und Natriums. 2. Mitt. Ž. neorg. Chim. **2** (1957) S. 1119–1127. (50539)

Tabelle 3. Invariante Punkte des Systems  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-NaF}$

Phase	Vorgang	Zusammensetzung (in Gew.-%)			Temperatur in °C
		$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{NaF}$	
$\text{NaF}$	Schmelzung	—	—	100	$995 \pm 3$
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	Umwandlung	50,78	49,22	—	$1040 \pm 2$
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	Schmelzung			—	$1090 \pm 3$
$\alpha(\text{III-II})\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Umwandlung	34,03	65,97	—	$676 \pm 2$
$\alpha(\text{II-I})\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Umwandlung			—	$706 \pm 2$
$\alpha(\text{I})\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Schmelzung	—	—	—	$874 \pm 3$
$\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaF}$	binäres Eutektikum	35,5	34,5	30,0	$916 \pm 3$
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-NaF}$	binäres Eutektikum	30,9	59,9	9,2	$798 \pm 3$
$\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	binäres Eutektikum	37,4	62,6	—	$837 \pm 3$
$\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-NaF}$	ternäres Eutektikum	34,0	56,9	9,1	$774 \pm 3$

ein. Das gleiche gilt auch für das System  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaF}$  (Bild 2) gegenüber der Bearbeitung durch BOOTH [12]. Abweichende Angaben werden von BELJAER [14] gemacht. Für das System  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-NaF}$  (Bild 3) wurde für die eutektische Zusammensetzung hier 30,7 Mol-%  $\text{NaF}$  gegenüber 39,5 Mol-% durch BOOTH [13] gemessen. Möglicherweise sind die unterschiedlichen Ergebnisse auf unerkannte Fluorverluste im Verlauf der Präparation und Messung zurückzuführen.

Das Dreistoffsystem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-NaF}$  (Bild 4) ist ein einfaches eutektisches System mit einer eutektischen Schmelztemperatur von  $774^\circ\text{C} \pm 3$ grd und einer Zusammensetzung (in Mol-%) von: 19,6  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 52,1  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und 28,3  $\text{NaF}$ . Es treten keine neuen Verbindungen im System auf. Der Verlauf der Isothermen wurde durch binäre Hilfsschnitte ermittelt. Der mutmaßliche Verlauf ist an einigen Stellen gestrichelt eingezeichnet.

Für die stetige Förderung der Untersuchung dankt der Autor Herrn Prof. Dr. K. R. MEHNERT sowie Fräulein G. GRIEGER und Frau G. GÜNTHER für die sorgfältige Durchführung experimenteller und rechnerischer Arbeiten. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft gewährte Unterstützung durch Überlassung von Sachmitteln.