

NORDLANDSPRÅKEN
Parsel Sunnan - Grong

NORGES GEOLOGISKE UNDERSØKELSE Nr. 101

**ILDFASTE OKSYDERS
FYSIKALSKE KEMI
OVERSIGT OVER NYERE
PRÆCITIONSUNDERSØKELSER**

AV
OLAF ANDERSEN

MED 2 PLANCHER, 4 TEKSTFIGURER
OG ENGLISH SUMMARY

STATENS RAASTOFKOMITE
PUBLIKATION Nr. 1

KRISTIANIA 1922
1 KOMMISSION HOS H. ASCHEHOUG & CO.

NORGES STATSPRÅKER
HOVEDSTYRET

Indholdsfortegnelse.

| | Side |
|----------------------------------|------|
| Indledning..... | 5 |
| Metoder | 7 |
| Ovner | 7 |
| Pyrometere | 8 |
| Termiske metoder | 9 |
| Mikroskopiske metoder | 10 |
| Resultater | 11 |
| De enkelte oksyder | 11 |
| Magnesia | 11 |
| Kalk | 12 |
| Lerjord | 12 |
| Kiselsyre | 13 |
| Hovedformer | 13 |
| Smeltepunkter | 13 |
| Biformer | 14 |
| Anvendelser | 15 |
| Jernoksyder | 16 |
| Ferrioksyd | 16 |
| Ferroferrioksyd | 17 |
| Ferrooksyd | 18 |
| Tokomponentssystemer | 18 |
| Systemet $MgO-CaO$ | 18 |
| — $Al_2O_3-SiO_2$ | 19 |
| — $MgO-Al_2O_3$ | 21 |
| — $MgO-SiO_2$ | 23 |
| — $CaO-Al_2O_3$ | 25 |
| — $CaO-SiO_2$ | 26 |
| — $CaO-Fe_2O_3$ | 28 |
| Trekomponentssystemer | 28 |
| Likevegtsdiagrammer | 28 |
| Systemet $CaO-MgO-Al_2O_3$ | 31 |
| — $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ | 33 |
| — $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ | 36 |
| — $CaO-MgO-SiO_2$ | 37 |
| Flerkomponentssystemer | 38 |
| Tabel I. Oksyder | 41 |
| — II. Forbindelser | 42 |
| — III. Invariante punkter | 46 |
| Litteraturfortegnelse | 52 |
| English Summary | 53 |

Indledning.

De omfattende præcisionsundersøkelser over tungtmeltelige metaloksyder og deres blandingssystemer, som er utført i de sidste aar, danner et av de mange eksempler paa hvorledes »rent videnskabelig« arbeide kan frembringe resultater av praktisk betydning. Disse undersøkelser har nemlig været utført væsentlig i den hensigt at skaffe den videnskabelige geologi (d. v. s. dens underavdeling petrografien) nøiagtige data angaaende mineralernes og bergarternes fysikalsk-kemiske likevegtsforhold ved høie temperaturer. Ikkedestominde har resultaterne av dette forskningsarbeide faat stor betydning for forstaaelsen av visse industrielle problemer, først og fremst saadan som knytter sig til ildfaste stoffers fremstilling og anvendelse ved høie temperaturer. Dette er jo ogsaa ganske naturlig naar man erindrer at den fysikalsk-kemiske petrografi og de ildfaste stoffers teknologi — foruten at de begge befatter sig med høie temperaturer — ogsaa behandler stoffer hvori de samme kemiske bestanddele, nemlig de almindeligste bergartskomponenter, indgaar.

De viktigste bergartskomponenter er opført i nedenstaaende tabel etter en beregnet gjennemsnitsanalyse av jordskorpen¹. I antal utgjør disse hovedbestanddele bare ca. en tiendedel av alle de stoffer som kjendes, men det sees at de 9 opførte oksyder tilsammen dog utgjør 98 pct. i vekt av jordskorpens middelsammensætning, og de 6 første i tabellen utgjør ca. 90 pct.

¹ H. S. Washington, The chemistry of the earth's crust, Journ. Franklin Inst. 190, 773, 1920.

Jordskorpens vigtigste bestanddele i vegrts pct.

| | |
|--------------------------------|-------|
| SiO ₂ | 59.09 |
| Al ₂ O ₃ | 15.35 |
| Fe ₂ O ₃ | 3.08 |
| FeO | 3.80 |
| MgO | 3.49 |
| CaO | 5.09 |
| Na ₂ O | 3.25 |
| K ₂ O | 2.98 |
| H ₂ O | 2.02 |
| Sum | 98.00 |

Det er altsaa disse bestanddele og de derav sammensatte mineraler og mineralsystemer, som har været gjenstand for de mest indgaardende teoretiske og eksperimentelle undersøkelser. Vi kjender allerede i grove træk en del av de love som becherser krystallisation, smelting og omvandling i denne slags mineralkomplekser.

Netop de samme love gjelder imidlertid for de processer som foregaar naar ildfaste stoffer »bakes«, »brændes« og »sintres« under fremstillingen eller smeltes og omvandles under benyttelsen, og de samme oksyder som utgjør hovedmassen av de almindelige bergarter indgaard ogsaa — som nævnt — enkeltvis eller i blandinger i de vigtigste ildfaste stoffer. Av de i tabellen opførte bestanddele er det særlig kiselsyre, lerjord, kalk og magnesia som har hvad man kan kalde ildfaste egenskaper. Disse komponenter utgjør, sammen med smaa mængder av jernoksider, de vigtigste bestanddele i ildfaste stoffer, men de to alkalioksyder og vand spiller ogsaa tildels en viktig rolle. Vand indgaar vistnok ikke i nævneværdige mængder i de færdige produkter, men er i høi grad væsentlig under fabrikationen, idet de fleste ildfaste produkter fremstilles af plastiske materialer og formes i vaat tilstand. Alkalioksyder findes derimot i smaa mængder i mange av de færdige produkter, hvor de sammen med jernoksyderne synes at spille en rolle i de bindende bestanddele av produkterne. De 9 vigtigste bergartskomponenter

danner altsaa tydeligvis ogsaa hovedmassen av de stoffer man har at gjøre med under fabrikationen av ildfaste produkter.

Det er saaledes klart at den moderne eksperimentelle petrografi og de ildfaste stoffers teknologi har fælles interesser i studiet av de omhandlede oksyders og deres blandingers fysiske kemi. Det eksakte eksperimentelle arbeide har forøvrig ogsaa faat betydning for andre keramiske produkters¹ teknologi og har f. eks. gjort sig gjældende i cementindustrien, glasindustrien og flere av lerproduktindustriens brancher.

Det antydede forskningsarbeide som for en væsentlig del er utført ved Carnegie Institutets Geofysiske Laboratorium i Washington i løpet av de sidste 16 aar, er beskrevet i talrige videnskabelige avhandlinger. Da disse avhandlinger imidlertid er spredt i forskjellige tidsskrifter som tildels er ukjendt av norske teknikere, fremkommer nærværende artikel som et forsøk paa at meddele i oversiktig form nogen av de viktigste videnskabelige resultater som dette forskningsarbeide har bragt for dagen. Ved at ha et utdrag av disse resultater samlet, tor det være lettere for dem som er interessert i resultaternes praktiske anvendelse at finde frem til de specielle data som søkes.

Metoder.

I det følgende gives nogen faa orienterende oplysninger om de almadelige metoder og eksperimentelle hjælpemidler som anvendes ved de her betrægtede undersøkelser.

Ovner. Den bekvemmeste laboratorieovn for temperaturer op til 1600° er en elektrisk motstandsovn hvor hettelementet bestaar af platina i form av traad eller baand viklet utenpaa et rør av kunstig korund (»alundum«) eller et andet ildfast stof. Utenom platinamotstanden anbringes gjerne et større hettelement med motstand av kromnikkeltraad. Ved at opvarme dette med en passende strøm formindskes varmetapet fra platinaelementet,

¹ Keramiske produkter omfatter i ordets videste betydning alle produkter som fremstilles av ikke-metalliske mineralske raastoffer og bibringes sine værdifulde egenskaper ved at behandles ved høie temperaturer.

og den temperatur som platinaet maa ophetes til for at en viss temperatur i ovnens indre skal naaes nedsættes betydelig.

For høiere temperaturer, op til 2300° , kan man anvende en ovn hvor ophetningselementet bestaar av et tykt rør av iridium, hvorigjennem sendes en lavspændt strøm av stor styrke. En saadan iridiumovn er meget bekvem, men falder kostbar i anskaffelse og bruk.

For endnu høiere temperaturer brukes gjerne en grafit- eller kulmotstand som heteelement. Ovnne bør da helst anordnes saa den kan indesluttet i neutral eller reducerende atmosfære eller i vakuum. Med en vakuumovn hvor ophetningen, besørges av en grafitspiral (Arsemovnen), har man uten vanskelighet opnaad temperaturer paa ca. 3000° .

Lysbueovner, som jo gir de høieste opnaaelige temperaturer, egner sig ikke for præcisionsforsøk, da det er vanskelig at regulere temperaturen i disse ovner med tilstrækkelig nøiagtighet. Naar det kun gjælder smelting av høiildfaste stoffer er lysbueovner naturligvis uundværlige.

Ved temperaturer under 1100° yder motstandsovner med kromnikkelvindinger fortræffelig tjeneste.

Pyrometere. Temperaturer op til 1600° maales nøiagtigst med platina-platinarhodium termoelement. Elementets termoelektriske kraft avlæses for mindre nøiagtige maalinger med millivoltmeter (avlæsningsnøiagtighet 5° — 10°) og for præcisionsmaalinger med potentiometer (avlæsningsnøiagtighet 0.1°). Ved lavere temperaturer kan man bruke termoelementer med større følsomhet end platina-platinarhodiumelementet, saaledes for temperaturer op til 350° kobber-konstantanelementet og for temperaturer op til 1100° — 1200° et eller andet av de mange »base metal« elementer.

Ved maaling av høiere temperaturer end 1600° er man henvist til at bruke et optisk pyrometer eller et straalningspyrometer.

Det mest praktiske optiske pyrometer er et instrument opfundet af amerikaneren Morse (forbedret av Holborn-Kurlbaum). Det bestaar av en kikkert, i hvis objektiv-brændplan er anbragt en elektrisk glødelampe som kan reguleres ved en reostat i serie med strømkilden og lampen. Man regulerer strømmen saa

lampens filament forsvinder mot billedet av den glødende gjenstand hvis temperatur skal maales. Strømstyrken i lampen gir da et maal for temperaturen, idet naturligvis forholdet mellom temperatur og strømstyrke maa findes ved kalibrering av hvert enkelt instrument.

En enkel type av straalningspyrometer (Thwings) bestaar av et konisk speil som samler en kegleformig bundt av mørke og lyse straaler fra det varme legeme i et punkt, hvor der er anbragt en termosøle. Dennes elektriske spænding gir da ved riktig kalibrering uttryk for det straalende legemes temperatur.

Begge de antydede typer av instrumenter er lette at behandle, men de gir mindre nøiagtighet end termoelementer.

I den keramiske industri bruker man ved kontrol av brænder i stor utstrækning saakaldte pyrometriske kegler (Segerkegler). Disse angir ikke egentlig temperatur, men snarere varmevirkning, idet keglernes ombøining foruten av den maksimale temperatur ogsaa avhænger av ophetningens hastighet og varighet og delvis av den atmosfære (neutral, oksyderende eller reducerende) som omgir keglene. Som veiledere under brænding av keramiske produkter er saadanne kegler fortrinlige, men som temperaturmaalere kan de ikke erstatte selv de simpleste pyrometere.

Termiske metoder. Med de ovenfor antydede hjælpemidler utføres termiske undersøkelser av de forskjellige substanser. Herunder anvendes enten metoden med ophetningskurver eller »quenching« metoden.

Ophetningskurver konstrueres med tid som abscisse og temperatur som ordinat paa grundlag av temperaturavlaesninger foretatt med regelmæssige tidsintervaller (f. eks. 30 sekunder) eller de tegnes direkte av selvregistrerende instrumenter. Et-hvert »knæk« i en saadan kurve angir at en fysisk eller kemisk omvandling, ledsaget av en varmerekaktion, har fundet sted i den undersøkte substans ved den temperatur hvor knækket findes. Man bruker ved disse undersøkelser ophetningskurver — og ikke avkjølingskurver som i metallografien — fordi der i sili-kater og lignende oksydblandinger meget let optræder underkjøling naar den smelte substans krystalliserer ved hurtig avkjøling. Smeltepunkter bestemt ved avkjølingskurver vilde derfor bli for

lave. Ved ophetning optræder der derimot praktisk talt aldrig nogen overhettning, saa det smeltepunkt som angives av en ophetningskurve vil være rigtig.

Tydningen av ophetningskurvene (eller avkjølingskurvene) med sine forskjellige knæk byr imidlertid i mange tilfælde paa store vanskeligheter. Det er ofte umulig at avgjøre hvad slags omvandling et knæk i virkeligheten angir. Desuden foregaar flere omvandringer saa langsomt eller med saa ubetydelig varmerekaktion at der overhodet ikke blir noget »knæk« paa kurven. Disse vanskeligheter overvindes ved at anvende »quenching« metoden. Man holder den substans som undersøkes ved en bestemt temperatur saa længe at kemisk likevegt sikkert maa være indtraadt. Derpaa avkjøles substansen pludselig, hvorevend den tilstand som den befandt sig i ved den høie temperatur, paa en maate fikseres saa den holder sig, og substansen kan undersøkes under mikroskopet ved almindelig temperatur. Den del af substansen som har været smeltet vil vise sig som glas, mens den usmeltede del bestaar af en eller flere slags krystaller. Ved nu at foreta saadanne »quenching« eksperimenter med forskjellige blandinger og ved forskjellige temperaturer, kan man for en hvilkensomhelst blandingsserie faa fastlaat forholdet mellem kemisk sammensætning og de temperaturer hvor omvandringer og smeltninger finder sted. Dette gir de nødvendige data for konstruktion av vedkommende systems likevegtsdiagram.

Mikroskopiske metoder. De produkter man faar ved de omhandlede »quenching«-forsøk er ofte saa finkornige at deres undersøkelse byr paa adskillige vanskeligheter. Man anvender en modifikation av det almindelige petrografiske mikroskop, beregnet paa undersøkelse af særlig smaa mineralkorn. Det fin-pulveriserte produkt indleires mellem to glas i en draape av en væske hvis brytningsindeks kjendes. Det kan da avgjøres med stor skarphet hvilket af de to stoffer — væsken eller pulveret — har den høieste brytningsindeks, og ved at prøve forskjellige væsker kan man let finde en som har samme indeks som pulveret, eller som en af dets bestanddele hvis det er sammensat. Derved faar man bestemt brytningsindeks for vedkommende substans, og da denne konstant er av stor værdi i mineraldiagnosen, kan man ved dens hjælp i de fleste tilfælde

identiflere substansen selv om den foreligger i saa smaa korn at en bestemmelse av de øvrige optiske konstanter er umulig. Hvis kornene er mindst $\frac{1}{100}$ mm. i tversnitt, kan man foruten brytningsindeks som regel ogsaa bestemme konstanter som dobbeltbrytning, optisk karakter og aksevinkel.

Resultater.

I tabellerne I, II og III er opført de viktigste data for de fire ildfaste oksyder CaO , MgO , Al_2O_3 og SiO_2 og deres hittil undersøkte blandingssystemer samt nogen faa data for systemer hvori jernoksyderne forekommer.

De grafiske fremstillinger i fig. 2, 3 og 4 og pl. I og II,¹ gir ved hjælp av likevegtsdiagrammer en oversikt over det arbeide som hittil er utført med de fire ovennævnte oksyder og jernoksyderne samt de to- eller trekomponentsystemer hvori disse 6 oksyder indgaar. I diagrammerne er de kemiske sammensætninger gjengit i molekylarprocent og temperaturerne i C° . I tabellerne og overalt ellers i denne artikel er sammensætninger gjengit i vektprocent. De følgende bemerkninger tjener til nærmere forklaring av disse diagrammer og tabeller.

De enkelte oksyder.

De rene oksyders egenskaper er gjengitt i tabel I og grafisk i pl. I.

Magnesia, MgO .

Rent magnesiumoksyd, som er det mest ildfaste av alle de almindelige oksyder, kjendes kun i en krystallisert modifikation, identisk med mineralet periklas.

Fra magnesiarike silikatsmelter krystalliserer det enten i oktaedere eller i runde korn. Kunstige smelter av ren magnesia kan krystallisere i meget grovkornige aggregater.

¹ Pl. I og II efter R. B. Sosman (J. Ind. & Eng. Chem. 8, 985, 1916) med tilfeilelse av endel nylig publicerte data.

Magnesia, som fremstilles ved kalcinering av karbonat, er et meget let, floket pulver, som først ved den elektriske ovns temperaturer sintrer sammen til tættere, helt eller delvis krystalliserte masser.

Kalk, CaO.

Det rene, krystalliserte calciumoksyd har et — forøvrig litet undersøkt — omvandlingspunkt ved omkring 420° . Omvandlingen synes at være av omrent samme natur som den velkjendte kvarts-inversion ved 575° , og begge de to krystalliserte kalkmodifikationer synes at være regulære og idetheletat at staa hinanden nær i fysiske egenskaper.

Ved dissociation av calciumkarbonat ved rødgloethete faaes en porøs, rimeligvis amorf, modifikation av kalk som reagerer meget livligere med kulsyre og vand (altsaa er mindre holdbar i luften) end den krystalliserte modifikation. Ved sterk gløding gaar den amorfe modifikation over til den krystalliserte.

Lerjord, Al_2O_3 .

Aluminiumoksydet opträder i to krystalliserte modifikationer. Den som almindeligt dannes ved krySTALLisation av smelter er den saakaldte α - Al_2O_3 som er identisk med mineralet korund. Den anden saakaldte β -form krystalliserer undertiden fra Al_2O_3 -smelter eller fra lerjordrike silikatsmelter. Den er distinkt forskjellig fra α -formen, men den nøiagttige fysikalsk-kemiske relation mellem de to former er endnu ikke fastslaat. Der er dog sandsynligvis ikke noget omvandlingspunkt mellem de to, og β -formen danner isaafald en monotrop¹ modifikation i forhold til α -formen.

I kunstige slipematerialer av smeltet aluminiumoksyd er α -formen (korund) den altoverveiende bestanddel, men β -formen har ogsaa leilighetsvis været observert i smaa mængder.

¹ Monotrope omvandringer er saadanne hvor omvandlingen ikke foregaar ved bestemt temperatur og hvor kun den ene, ustabile, form kan omvandles til den anden, stabile, men ikke omvendt. Ved *enantiotrope* modifikationer foregaar omvandlingen reversibelt, omrent like let i begge retninger, og ved en bestemt temperatur, *omvandlingspunktet*.

Kiselsyre, SiO_2 .

Kiselsyren udmerker sig ved sine mange forskjellige modifikationer. Der er tre sikkert definerte hovedformer, nemlig kvarts, tridymit og kristobalit og desuten en fjerde form, kalcedon, hvis forhold til de øvrige ikke er helt opklaret. Av de tre hovedformer har kvarts og kristobalit hver to biformer, mens tridymit har tre. Der er saaledes syv krystalliserte former, hvis relationer er kjendt og desuten kalcedon som den ottende. Hertil kommer amorf kiselsyre som kjendes i to former, kiselsyre-glas (»kvartsglas») og fældt kiselsyre. Den sidstnævnte er dog i vandfri tilstand identisk med glasset.

Pl. II indeholder en grafisk fremstilling av de forskjellige formers stabilitetsområder og omvandlingstemperaturer. De samme data er ogsaa gjengitt i tabel I, hvor desuten de optiske og andre fysiske egenskaper er opført. En skematisk oversikt over volumforandringene ved de forskjellige omvandringer er gjengitt i pl. II.

Hovedformer. De tre hovedformer kvarts, tridymit og kristobalit danner enantiotrope modifikationer av kiselsyren. Omvandlerne foregaar imidlertid meget trægt, og de forskjellige former kan bestaa i lang tid utenfor sine stabilitetsområder. Tridymit og kvarts kan omvandles til kristobalit ved simpel opheting til temperaturer inden kristobalitens stabilitetsomraade (1470° — 1710°). Likeledes kan smeltet kiselsyre (kvartsglas) bringes til at krystallisere til kristobalit ved opheting i samme temperaturinterval. Omvandlingen fra kvarts til tridymit har ogsaa en enkelt gang (Ferguson & Merwin) været frembragt paa samme maate, men som regel foregaar den ikke ved varmeverkninger alene. Ved opheting med flussmidler til temperaturer inden tridymitens stabilitetsomraade (870° — 1470°) kan dog omvandlingen iverksættes med lethet. Ingen form av kiselsyre har kunnet omvandles til kvarts uten hjælp av flussmidler. Det samme gjælder for omvandling fra de andre former til tridymit naar undtagen den nævnte omvandling fra kvarts.

Smeltepunkter. Smelningen av kristobalitens høitemperaturform ved 1710° foregaar meget trægt, og smelten er seigtflytende. Kvarts og tridymit kan paa grund av den langsomme omvandling ogsaa delvis smeltes uten først at omvandles til

kristobalit. Kvarts smelter da ved ca. 1470° eller litt lavere og tridymit ved ca. 1670° . De ustabile smelter vil dog snart krystallisere til kristobalit.

Biformer. Omvandlerne mellem α - og β -formerne av de tre hovedmodifikationer er enantiotrope. De foregaar momentant og ledsages av tydelige varmerekaktioner, av volumforandringer og av smaa forandringer i krystallografiske og optiske egen-skaper (tab. I og pl. I).

Kvartsens α - β -omvandling ved 575° , og idetheletat dens forhold ved temperaturforandringer er bemerkelsesværdig. Ved op-heeting fra almindelig temperatur vil kvarts utvide sig, først langsomt og derpaa stadig hurtigere, indtil der ved omvandlingspunktet, 575° , er et pludselig sprang i volumforøkelsen. Efter at dette punkt er passert vil en fortsat opheeting af høitemperaturformen bevirke en svak formindskelse i volum. Følgende tal sammen med den grafiske fremstilling pl. II tjener til nærmere belysning av disse forhold:

| Temperaturgrænser | Volumforøkelse i pct. av volumet ved 20° |
|-------------------------------|---|
| 20° — 450° | + 2,4 |
| 450° — 575° | + 2,8 |
| 575° — 900° | ÷ 0,5 |

For de øvrige av kvartsens fysikalske konstanter, f. eks. brytningsindices, faar man temperaturkurver som ligner kurven for de spec.volum og viser det samme sprang ved 575° . α - β -omvandlingen foregaar ogsaa skarpt ved avkjøling, men da ved en litt lavere temperatur (570°) end ved opheiting.

Tridymitens og kristobalitens α - β -omvandling foregaar med adskillig skarphet. Omvandlingspunkterne ligger imidlertid i et temperaturomraade hvor ingen av de optrædende former er stabile, og det skyldes kun den overmaade træge omvandling til den stabile form (i dette tilfælde kvarts) at tridymit og kristobalit idetheletat kan bestaa ved disse temperaturer.

Tridymit har omvandlingspunkter ved henholdsvis 117° og 163° (pl. I, tab. I) som viser sig skarpt ved opheiting, men mindre skarpt ved avkjøling. Den form, β_1 -formen, som er stabil mellem de to nævnte temperaturer, synes dog at være litet

forskjellig fra høitemperaturformen, β_2 -formen. For praktiske øiemed er det derfor tilstrækkelig at tale om en lavtemperaturform, α -formen, og en høitemperaturform, β -formen, og et α - β -omvandlingspunkt ved 117° . Volumforandringen ved denne omvandling er ubetydelig og ikke nøiagttig bestemt¹.

Kristobalitens α - β -omvandling er skarp, men omvandlings-temperaturen varierer inden temmelig vide grænser, og avhænger af den varmebehandling hvorved kristobaliten er fremstillet. Desuden ligger omvandlingspunktet adskillig høiere ved opheting end ved avkjøling. Den høieste omvandingstemperatur ved opheting er ca. 275° og den laveste ved avkjøling ca. 200° (pl. I, tab. I). Ved overgangen fra lav- til høitemperaturform er der en forholdsvis betydelig volumforøkelse (2—5 pct.). Ved høitemperaturformens smelting (ved 1710°) er der derimot praktisk talt ingen volumforandring.

Anwendelser. De nævnte egenskaper hos de forskjellige kiselsyreformer spiller en viktig rolle under fremstillingen og anvendelsen av de ildfaste materialer som bestaar hovedsagelig av kiselsyre.

Raastoffet for saadanne produkter er omrent udelukkende kvarts i en eller anden form, gjerne kvartsit. Det færdige produkt, silikasten, anvendes imidlertid altid ved temperaturer hvor kvartsen ikke er stabil og hvor der følgelig maa foregaa en omvandling til en af de former som kan bestaa ved høie temperaturer. Silikasten, som har været brukt i længere tid i en glasmelteovn er f. eks. for en stor del omvandlet til tridymit. I ovner hvor temperaturen har været høiere kan man finde sten som indeholder en betydelig mængde kristobalit, og ved de høieste temperaturer kan det ogsaa hænde at en del af stenen er smeltet og har dannet glas. I alle tilfælde er resultatet et produkt som har et ganske betydelig større volum end det utgangsmateriale, kvarts, hvorav stenen er fremstillet. Saaledes er volumforøkelsen ved omvandling fra kvarts til tridymit ca. 15 pet., og ved om-

¹ Ifølge den grafiske fremstilling, pl. II, skulde der være en liten volumforøkelse, men i henhold til de specifikke vekter, opført i tabel I, en liten formindskelse ved overgangen fra lav- til høitemperaturform.

vandling fra kvarts til kristobalit (samt ved smelting av kvarts) ca. 20 pet.

Ved fremstilling av silikasten maa man derfor sørge for at stenen erholder en saa stor del av sin permanente volumforøkelse som mulig under brændingen, saa at man undgaar nogen nævneværdig utvidelse under stenens anvendelse i ovnene. Desuden er det fordelagtig at den færdigrændte sten bestaar hovedsagelig af den modifikation som har den mindste pludselige volumforandring ved α - β -punktet, nemlig tridymit. Ved saadanne volumforandringer opstaar der jo let spændinger som faar stenen til at sprække eller »skalle av«. De antydede slutninger, som er utledet av de videnskabelige resultater, bekræftes af den praktiske erfaring. Det viser sig f. eks. at den mest holdbare silikasten bestaar væsentlig av tridymit, og at en større mængde uomvandlet kvarts i stenen er skadelig.

Jernoksyder.

De problemer som knytter sig til studiet av jernoksyderne er forskjellige fra de som hittil er behandlet, da jernoksydernes egenskaper ved høie temperaturer avhænger af surstoftrykket i den atmosfære som omgir dem. Det nyttet derfor ikke at undersøke disse oksyder ved almindelig ophetning i luft. Undsøkelserne maa foregaa i ovner hvor trykket kan reguleres og maales nøiagtig ved de høieste temperaturer, og det er først nylig at man har kunnet gjøre dette (Sosman og Hostetter, Geophysical Laboratory). De foreliggende resultater summeres i al korthet i det følgende.

Ferrioksyd, Fe_2O_3 . Jernoksyd er — i den form som almindeligst fremstilles kunstig — identisk med mineralet hematit (jernglans).

Ved ophetning under atmosfæretryk dissocierer det, idet surstof avspaltes og der danner sig en fast opløsning¹ som indeholder jern i ferroform. Det rene ferrioksyd har et meget højt dissociationstryk i forhold til de faste opløsninger som indeholder ferrooksyd (se pl. I). Den absolute størrelse av dis-

¹ Se anm. p. 21.

sociationstrykket avhænger av temperaturen. Ved en given temperatur synker det eftersom mængden av de ferroforbindelser som er dannet ved dissociationen tiltar i den faste opløsning. Gaar man ut fra rent Fe_2O_3 synker trykket hurtig med tiltagende FeO-mængde, senere langsomt indtil sammensætningen nærmer sig Fe_3O_4 , da det igjen synker meget raskt. (Dissociationstrykket av Fe_3O_4 er ca. 0,005 mm. ved 1100° og ca. 0,04 mm. ved 1200°).

Det fremgaar av de nævnte forhold at jernoksyd ikke kan smeltes uten under surstoftryk som er høit nok til at hindre dissociation. Dette smeltepunkts tryk og temperatur er endnu ikke bestemt.

Jernoksydet har et skarpt, reversibelt omvandlingspunkt ved 678° . Omvandlingen karakteriseres ved varmeabsorption og et pludselig fald i magnetisk susceptibilitet naar omvandlingspunktet passerer under temperaturstigning. Der er ogsaa observert et lignende omvandlingspunkt ved en meget lav temperatur, $\pm 40^\circ$.

I ren tilstand er det almindelig forekommende jernoksyd (hematit) paramagnetisk, men naar det indeholder tilblanding av FeO, eventuelt Fe_3O_4 , i fast opløsning blir det mere eller mindre ferromagnetisk som magnetit.

Ved forsiktig oksydation av fældt magnetit har man dog ogsaa fremstillet kunstig en modifikation av rent Fe_2O_3 som er omtrent likesaa magnetisk som magnetit og har det samme omvandlingspunkt (ved ca. 500°) som denne. Ved opheftning til 750° mister det pludselig sin magnetiske karakter og gaar over til almindelig jernoksyd.

Ferroferrioksyd. Fe_3O_4 mineralet magnetit, smelter i luften skarpt og uten spaltning ved 1580° . Den tyndflytende smelte krystalliserer ved avkjøling til normal magnetit.

Ved lave surstoftryk og høie temperaturer spaltes magnetit, idet surstof avgives og der blir igjen en blanding av oksyder hvis sande natur endnu ikke er bestemt.

Magnetit har et skarpt, reversibelt omvandlingspunkt ved ca. 530° , hvor det ved opheftning gaar over fra en ferromagnetisk til en paramagnetisk tilstand.

Efter Sosman's opfatning er der en kontinuerlig række af faste opløsninger mellem rent Fe_2O_3 og Fe_3O_4 . Blandingsleddene er identificeret kemisk, optisk og magnetisk saavel i kunstige præparerter som i naturlige mineraler.

Ferrooksyd. FeO (Jernoksydul) har endnu ingen kunnet fremstille i ren tilstand. Man har rigtignok fået frem stoffer hvis totale sammensætning er meget nær FeO , men de har vist sig at bestaa af blandinger hvori indgaar metallisk jern og et oksyd af sammensætning mellem FeO og Fe_3O_4 .

Tokomponentssystemer.

De 6 oksyder som er behandlet i det foregaaende kan i alt danne 15 forskjellige tokomponentssystemer. Av disse er 6 nogenlunde fuldstændig og 2 delvis undersøkt, mens 7 er praktisk talt ubearbeidet.

De viktigste data vedrørende de kjendte systemer er meddelt i tab. II og III og grafisk i pl. I og II.

Systemet $\text{MgO}-\text{CaO}$.

Blandingar av magnesia og kalk repræsenterer den enkleste type av tokomponentssystemer som overhodet kan forekomme.

En hvilkensomhelst saadan blanding vil ved ophetning begynde at smelte ved en temperatur av ca. 2300° . Smelten vil ha den konstante, *eutektiske* sammensætning (CaO 67, MgO 33, i vegts pct.) og temperatur indtil hele den saaledes sammen-satte del af blandingen er smeltet og den usmelte del altsaa bestaar av den komponent, som er i overskud over den eutektiske sammensætning. Ved fortsat varmetilførsel vil denne komponenet smelte under temperaturstigning og gradvis forandring av smeltens sammensætning indtil smelten — i det øieblik den sidste rest av krystaller forsvinder — har den oprindelige blandings sammensætning. Den temperatur hvor denne sidste smelting af en komponenet finder sted er for alle blandingers vedkommende lavere end den rene komponents smeltepunkt, og «smeltepunktnedsættelsen», som naar sit maksimum ved den

eutektiske sammensætning, er større jo mere av den anden komponent der findes i blandingen¹.

Ved avkjøling av en smelte vil nøiagttig det omvendte av hvad der foregaar ved ophetning finde sted, forutsat at avkjølingen foregaar tilstrækkelig langsomt til at kemisk likevegt kan opnæaes hvert øieblik. Den komponent som er i overskud over den eutektiske sammensætning vil begynde at krystallisere saasnarst smeltekurvvens temperatur for vedkommende blanding er naadd, og krystallisationen af denne komponent vil fortsætte under avkjøling indtil smelten har den eutektiske temperatur og sammensætning. Den videre krystallisation vil foregaa eutektisk ved konstant temperatur og sammensætning af smelten, idet de to komponenter krystalliserer samtidig i det eutektiske blandingsforhold.

Blandinger av kalk og magnesia opstaar naar de naturlig forekommende karbonatbergarter som indeholder disse komponenter »brændes«. Forutsat at brændingen foregaar ved tilstrækkelig høi temperatur og varer længe nok vil kulsyren drives helt ut av karbonaterne (»dødbrænding«), og der blir tilbake en blanding av oksyder. Saaledes blir dolomit, som er et homogent mineral ($MgCa(CO_3)_2$), ved brænding spaltet i en heterogen blanding av kalk og magnesia av sammensætning (i vegrts pct.) CaO 58,2, MgO 41,8. Denne blanding vil indeholde ca. 87 pct. CaO-MgO-eutektikum og ca. 13 pct. MgO i overskud over den eutektiske sammensætning. Ren, brændt dolomit har følgelig et ganske utpræget »smeltepunkt« ved den eutektiske temperatur, ca. 2 300°.

Systemet $Al_2O_3-SiO_2$.

I systemet lerjord-kiselsyre forekommer der en kemisk forbindelse mellem komponenterne, nemlig $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ sillimanit. Dette er den eneste kunstig fremstillede form av lerjordsilikat, men i naturen kjendes to andre former, mineralerne cyanit og andalusit, som synes at være monotrope i forhold til sillimanit.

¹ De kurver, som i diagrammet forbinder det eutektiske punkt med de to komponenters smeltepunkter angir de øverste »smeltepunkter« for samtlige blandinger og benævnes derfor smeltekurver eller *liquiduskurver*.

Sillimanit smelter (ved 1816°) *kongruent*, d. v. s. uten at spaltes, og smelten har altsaa samme sammensætning som den krystalliserte fase. Systemet Al_2O_3 — SiO_2 kan derfor betraktes som sammensatt av to enkle systemer, SiO_2 — Al_2O_3 — SiO_2 og Al_2O_3 — SiO_2 — Al_2O_3 , med hvert sit eutektikum, altsaa begge av samme type som systemet CaO — MgO .

Alle krystalliserte blandinger av SiO_2 og Al_2O_3 som holder mellom 100 og 62,9 pct. SiO_2 (0—37,1 pct. Al_2O_3) vil, naar likevegt er opnaadd, bestaa av sillimanit og kristobalit. Sammensætning og temperatur av det eutektiske punkt for disse blandinger fremgaar av tab. III og pl. II.

Blandinger som holder mellom 62,9 og 0 pct. SiO_2 (37,1 og 100 pct. Al_2O_3) krystalliserer som sillimanit og korund. Eutektikum for disse blandinger ligger, som det sees, meget nær sillimanit baade i smeltetemperatur og sammensætning. Saadanne blandinger smelter derfor praktisk talt paa den maate at al sillimanit smelter først — ved en konstant temperatur av ca. 1810° — og dernæst smelter korund under gradvis temperaturstigning indtil smeltens sammensætning falder sammen med den oprindelige blandings.

Systemet Al_2O_3 — SiO_2 indbefatter brændt kaolin og blandinger av kaolin og Al_2O_3 eller SiO_2 . Ren kaolin, som har tilnærmedesvis sammensætningen $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, gir jo ved brænding, saafremt likevegt opnaaes, en blanding av sillimanit og kristobalit omrent svarende til $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

I en masse som bestaar av kaolin tilsat Al_2O_3 , saa den totale sammensætning blir omrent $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, vil der ved riktig brænding krystallisere ut sillimanit i form av tæt sammenfiltrede naaler. Dette produkt har foruten en betydelig ildfasthet ogsaa adskillig mekanisk holdbarhet selv ved høie temperaturer. Det danner hovedbestanddelen i »ildfast porcelæn« (Marquard masse), som har en utstrakt anvendelse i den pyrometriske teknik.

Idethelestat kan man si at tilstedeværelsen av krystallisert sillimanit er et av de specielle kjendetegn paa et ildfast lerprodukt. Hvis sillimanit forekommer i større mængder vil jo dette altid være en garanti for at produktet har opnaadd en viss grad av kemisk likevegt og at det saaledes skulde være stabilt under videre ophetning og desuten ha en høi ildfasthet. Paa

den anden side vil tilstedeværelsen af større mængder frit Al_2O_3 sammen med frit SiO_2 tydelig vise at kemisk likevegt ikke kan være indtraadt, og man kan gaa ut fra at produktet vil være tilbøielig til at undergaa betydelige omvandlinger under en fortsat ophetning til høie temperaturer.

Systemet $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Systemet magnesia—lerjord ligner i mange henseender det foregaaende system. Komponenterne danner en kongruent smelteende kemisk forbindelse, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, spinel, og systemet kan altsaa opfattes som sammensat af de to delsystemer $\text{MgO}-\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ og $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Ved delsystemet $\text{MgO}-\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, er der intet bemerkelsesværdig. Dets forhold fremgaar med tilstrækkelig tydelighed av diagrammet pl. II og av tab. III.

I det andet delsystem, som omfatter blandinger av $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ og Al_2O_3 , er forholdene derimot ikke saa enkle, og de kan endnu ikke sies at være helt opklaret. Forviklingerne opstaar fordi Al_2O_3 , som tidligere omtalt, kan optræde i to krystalliserte former, α - Al_2O_3 (korund) og β - Al_2O_3 . Den sidstnævnte synes at være monotrop i forhold til α -formen, og de to formers blandingsystemer med $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ er noget forskjellige. Det er endnu ikke fastslaat under hvilke betingelser det ene eller det andet af de to systemer opstaar.

Det synes at fremgaa af de foreliggende data, at $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ danner en næsten fuldstændig række af faste oplosninger¹ med

¹ En fast oplosning er en homogen, krystallisert blanding af to eller flere komponenter eller forbindelser. Betingelsen for at krystalliserte substanser skal kunne blande sig med hinanden i nogen storre utstrækning er at de staar hinanden nær krystallografisk og kemisk.

Som velkjendte eksempler paa substanser hvis krystaller blander sig i alle forhold — altsaa danner kontinuerlige rækker af faste oplosninger — kan nævnes systemet Pt—Au fra metallografien og systemet $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albit) — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anortit) fra mineralogen. Begge disse systemer er av den nedenfor antydede type (fig. 1).

En fast oplosning x av de to rene komponenter A og B, hvis smeltepunkter er henholdsvis T_A og T_B , vil begynde at smelte ved temperaturen s_1 og den første uendelig lille mængde smelte som dannes, vil ha sammensætningen l_1 . Ved fortsat ophetning vil smeltens sammensæt-

α - Al_2O_3 , korund (i diagrammet fremstillet ved de optrukne kurver). Der er et brudd i rækken nær Al_2O_3 og et eutektikum hvor der ved ca. 1925° er likevegt mellem en smelte av sammensætning Al_2O_3 98, MgO 2 (vegts pct.) og to faste faser, nemlig α - Al_2O_3 og en fast opløsning af $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ og Al_2O_3 .

Den anden form, β - Al_2O_3 , optar en ubetydelig mængde $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ i fast opløsning, men forøvrig synes den ikke at indgaa i nogen række af faste opløsninger. Eutektikum β - Al_2O_3

ning forandres langs $T_A l_1 l_2 T_B$, liquiduskurven, og krystallernes (den faste opløsnings) langs $T_A s_1 s_2 T_B$, soliduskurven. Naar smelten, ved punktet l_2 har faat den oprindelige faste opløsnings sammensætning er smeltingen avsluttet, og den sidste lille rest af krystaller som smelter har sammensætningen s_2 .

En fast opløsning i et system av den betragtede type vil altsaa aldrig ha noget smeltepunkt, men derimot et smelteinterval, $s_1 l_2$, som kan variere inden vidte grænser og ofte strække sig over flere hundrede grader.

For at smeltingen af en fast opløsning skal foregaa paa den antydede maate, maa der hvert oeblik herske likevegt mellem en homogen smelte paa den ene side og

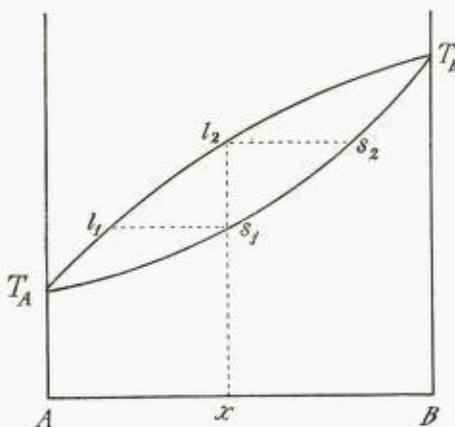


Fig. 1.

homogent sammensatte krystaller (fast opløsning) paa den anden. Da saavel smelten som den faste opløsning forandrer sammensætning med temperaturen, maa der altsaa under smelteperioden foregaa en uophørlig diffusion som omfatter hele smelten og likeledes trænger ind til det inderste af krystallene.

Det her avbildede diagram repræsenterer kun en af de mange typer av systemer med faste opløsninger som forekommer. I fig. 4 er f. eks. gjengit en type med et temperaturminimum hvor solidus- og liquiduskurverne falder sammen i et punkt. I andre typer kan de krystalliserte substanser kun blande sig inden visse grænser og der er saaledes ingen ubrutt række af faste opløsninger. Saadanne begrænsede faste opløsninger forekommer i flere af de her behandlede to- og trekomponent-systemer.

— $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ligger ved Al_2O_3 92, MgO 8 — 1925° (diagram mets prikkede kurver).

Et blik paa diagrammet viser at ingen ren blanding av MgO og Al_2O_3 smelter ved lavere temperatur end ca. 1925° . Alle saadanne blandinger vil altsaa være tilstrækkelig ildfaste for de fleste praktiske øiemeid. Blanding som bestaar hovedsagelig av $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, spinel, har været prøvet i praksis. De danner et neutralt ildfast produkt av betydelig kemisk og mekanisk stabilitet.

Systemet $\text{MgO} - \text{SiO}_2$.

Systemet magnesia-kiselsyre har to kemiske forbindelser, nemlig $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, forsterit og $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, klinoenstatit.

Forsterit, som er den eneste kjend modifikation av $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, smelter kongruent (ved 1890°) og danner med MgO et eutektikum hvis relationer fremgaar av tab. III og pl. II.

$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ danner flere modifikationer, men kun den nævnte klinoenstatit er stabil, mens de øvrige er monotrope i forhold til denne.

Klinoenstatit har intet kongruent smeltepunkt, men spaltes ved opheting til 1557° i krystaller av forsterit og en smelte av sammensætning MgO 39, SiO_2 61 (reaktionspunktet)¹. Naar denne *inkongruente* smelting er tilendebragt, vil den nydannede forsterit ved fortsat opheting smelte gradvis under temperaturstigning og forandring av smeltens sammensætning. Ved 1577°

¹ Reaktionspunkter (dissociationspunkter) og eutektika benævnes *invariante* punkter, fordi de repræsenterer en likevegtstilstand mellem forskjellige faser som kun kan bestaa under ganske bestemte betingelser. I de hit til betragtede tilfælde er der to krystalliserede faser, en smelte og en dampfase som er i likevegt ved en bestemt temperatur, en bestemt sammensætning af smelten (koncentration) og et bestemt tryk. Siden der altsaa i tokomponentsystemer kan være 4 faser indbefattet i likevegen, benævnes saadanne punkter ogsaa *kvadrupelpunkter*. (De tilsvarende punkter i trekomponentsystemer benævnes *kvintupelpunkter*, fordi der ved disse kan bestaa 5 faser under ganske bestemte betingelser).

I de fleste av de her behandlede tilfælde spiller dampfasen og trykket underordnede roller (undtagen for jernoksyderne) og de er derfor stilte sat ut av betragtning.

er al forsterit smeltet og i samme øieblik har smelten sammensætningen $MgO \cdot SiO_2$. Ved avkjøling av en saadan smelte finder — under likevegtsbetingelser — det omvendte sted. En homogen smelte av sammensætningen $MgO \cdot SiO_2$ vil altsaa ved 1577° begynde at utskille krystaller av $2MgO \cdot SiO_2$ (forsterit) og fortsætter dermed indtil smelten har faat det ovenfor nævnte reaktionspunktets sammensætning og temperatur (MgO 39, SiO_2 61, 1557°). Den utskilte forsterit vil da, ved konstant temperatur og sammensætning av smelten, igjen oploses, idet den combinerer sig med en del av smelten og danner klinoenstatit, som samtidig krystalliserer ut. Denne reaktion foregaar indtil al forsterit og smelte samtidig er opbrukt og det hele har krystallisert til klinoenstatit.

I alle blandinger, hvis sammensætning ligger mellem forsteritens og reaktionspunktets (altsaa mellem MgO 57,2, SiO_2 42,8 og MgO 39, SiO_2 61), vil reaktionspunktet passeres saavel under ophetning som under avkjøling, og de samme reaktioner som er beskrevet for klinoenstatit vil finde sted. Naar disse blandinger ophetes vil de altsaa efter reaktionen ved 1557° bestaa af forsterit og smelte av reaktionspunktets sammensætning. Mængden av forsterit vil imidlertid variere fra 0 pet. for en blanding av reaktionspunktets sammensætning til 100 pet. for ren forsterit, og temperaturen for den sidste smeltning av forsterit vil variere overensstemmende med forsteritens smeltekurve fra 1557° til 1890° . Ved avkjøling av en saadan smelte vil den utkrystalliserte forsterit naar dissociationspunktet naaes kombinere sig med smelte under krystallisation av klinoenstatit. For blandinger av sammensætning mellem forsterit og klinoenstatit (MgO 57,2— MgO 40,1) vil naar reaktionen er endt al smelte være opbrukt, mens der er forsterit tilovers og den krystalliserte blanding bestaar altsaa av forsterit og klinoenstatit. For den lille serie av blandinger som ligger mellem klinoenstatitens og dissociationspunktets sammensætning (MgO 40,1— MgO 39) vil reaktionen forløpe saaledes at der er smelte tilovers naar al forsterit er opbrukt og den videre krystallisation av klinoenstatit vil foregaa under temperaturfald og forandring av smeltens sammensætning indtil eutektikum klinoenstatit-kristobalit naaes.

I blandinger som holder mindre end 39 pct. MgO vil klinoenstatit og kristobalit være de eneste optrædende krystalliserte faser som kan bestaa i likevegt med smelte. Disse blandingers forhold fremgaar av diagrammet pl. II og av tab. III.

Det sees at blandinger av MgO og SiO₂ som holder mere end 57 pct. MgO ikke vil begynde at smelte førend ved ca. 1850°, og saadanne blandinger er altsaa ildfaste nok for de fleste praktiske øiemed. Magnesitsten kan saaledes, hvis den ikke indeholder andre fremmede substanser, være ganske betragtelig forurenset med kiselsyre uten at dette behøver at ødelegge dens egenskaper som ildfast sten. Kiselsyren maa da naturligvis være bundet i forsterit og ikke være tilstede som frit SiO₂.

Blandinger som holder mindre end 57 pct. MgO vil som det sees begynde at smelte allerede ved ca. 1550°, og for mange vedkommende vil smeltingen være helt avsluttet ved temperaturer som kun er litt høiere. Disse blandinger vil altsaa være usikkert for fremstilling av ildfaste materialer.

Systemet CaO—Al₂O₃.

I systemet kalk—lerjord er der fire kemiske forbindelser, hvorav tre har kongruente smeltepunkter og en et inkongruent smeltpunkt. Av de fem kvadrupelpunkter er fire eutektika og et dissociationspunkt.

Forbindelsernes og kvadrupelpunkternes egenskaper fremgaar av diagrammet pl. II og av tab. III.

Det sees at hver av de to forbindelser $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ og $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ optræder i en stabil og en ustabil (monotrop) modifikation. De nøiagttige betingelser for dannelsen av de ustabile former er ikke kjendt.

Det nævnte dissociationspunkt er av nøiagttig samme art, som det der er omtalt for systemet MgO—SiO₂. Den dissocierende forbindelse er $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, som ved ophetning til 1535° spaltes i CaO og en smelte av sammensætning CaO 59, Al₂O₃ 41.

Den største del av blandingerne i dette system smelter ved for lave temperaturer til at de kan ha nogen anvendelse som

ildfaste stoffer. Kun blandinger som holder mellem 75,2 og 100 pet. Al_2O_3 begynder først at smelte ved 1700° , og disse blandinger kunde altsaa tænkes at ha en begrænset anvendelse.

Systemet $\text{CaO}-\text{SiO}_2$.

Systemet kalk-kiselsyre har fire forbindelser, hvorav to smelter kongruent, en smelter inkongruent og den fjerde overhodet ikke smelter, men spaltes ved ophetning i to krystalliserte komponenter. Av de fire kvadrupelpunkter er tre eutektika og et reaktionspunkt.

Systemets almindelige relationer fremgaar av diagrammet pl. II og av tab. III.

Forbindelsen $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ optræder i to enantiotrope former, $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$, wollastonit og $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$, pseudowollastonit. Det reversible omvandlingspunkt mellem disse ligger ved 1200° for den rene forbindelses vedkommende. Pseudowollastonit kan imidlertid opta indtil 2 pet. SiO_2 og indtil 2 pet. CaO i fast oplosning, hvorved omvandlingspunktet forandres litt, idet SiO_2 forhøier det til 1210° og CaO nedsetter det til 1190° . Omvandlingen mellem de to former karakteriseres væsentlig ved optiske og krystallografiske forandringer og ledsages ikke av nogen nævneværdig volumforandring. Det er karakteristisk at ogsaa smeltingen av $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (ved 1540°) foregaar med en ubetydelig volumforøkelse.

Den inkongruent smelrende forbindelse $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ spaltes ved ophetning til 1475° i krystaller av $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ og smelte av sammensætning $\text{CaO} 55,2$, $\text{SiO}_2 44,5$ (reaktionspunktet).

Forbindelsen $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ optræder i tre enantiotrope modifikationer, α -, β - og γ -formerne, hvis egenskaper og relationer fremgaar av tab. II og III. Omvandlingen mellem α - og β -formerne foregaar skarpt ved 1420° og er væsentlig paavist termisk, idet de to former staar hinanden meget nær i optiske egenskaper og der kun er en ubetydelig volumforandring ved omvandlingen. Derimot ledsages den reversible omvandling mellem β - og γ -formerne ved 675° af betydelige forandringer i de optiske egenskaper og av en volumforøkelse (ved overgang til lavtemperatur, γ -formen) paa ca. 10 pet. Ved denne pludselige utvidelse smul-

drer krystallerne op til et fint pulver, og fænomenet, som ofte observeres under brænding av cement og andre substanser som holder $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, er kjendt under betegnelsen »støvning«.

De eneste blandinger i dette system som har høie smelte-temperaturer er de som holder mere CaO end forbindelsen $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, altsaa mere end 65 pct. CaO, hvor ingen smelting foregaar ved lavere temperatur end 2065° . I alle disse blandinger optræder imidlertid mere eller mindre av krystallisert $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ som ledsages af den nævnte utvidelse og »støvning« naar omvandlingspunktet ved 675° passerer under avkjølingen. Det vilde derfor være umulig at forarbeide, holdbare, volumfaste gjenstande av saadanne blandinger. Desuten er ogsaa disse blandinger litet bestandige fordi de »læskes« under indflydelse av luftens fugtighet.

Blandinger av CaO og SiO_2 egner sig altsaa idetheletat ikke til fremstilling av ildfaste materialer. En tilsyneladende undtagelse danner enkelte varieteter av silikasten som indeholder indtil 2 pct. CaO. Denne lille mængde CaO vil imidlertid ikke gjøre nogen skade hvis den er jevnt fordelt, idet den kun forårsaker dannelsen av litt kalksilikat, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. I kontakt med frit SiO_2 smelter dette silikat rigtignok allerede ved 1436° , men denne eutektiske smelte er kiselsyrerik (63 pct SiO_2) og mængden av SiO_2 forøkes eftersom temperaturen stiger. Resultatet er altsaa at der ved brænding av en saadan kalkholdig silikasten ved tilstrækkelig høi temperatur vil dannes en liten mængde seig, kiselsyrerik smelte, som ikke ødelægger stenens sammenhæng, men kun siger ind i porerne mellem SiO_2 bestanddelene, hvor den efter avkjøling virker som bindemiddel og under brændingen desuden som et flussmiddel der paaskynder omvandlingen av kvarts til tridymit. Ved krystallisation av en saadan kiselsyrerik smelte vil der opstaa en blanding av overveiende tridymit (muligens ogsaa kristobalit) med en liten mængde $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Da dette silikat ikke undergaar nogen pludselige volumforandringer ved ophetning eller avkjøling, kan dets tilstedevarelse ikke være skadelig, og dets funktion som bindemiddel maa iethvertfald antages at være nyttig.

Systemet $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Systemet kalk-jernoksyd er hittil kun foreløbig undersøkt (Sosman og Merwin). Dets viktigste relationer er fremstillet i diagrammet pl. I.

Ingen av de optrædende forbindelser har, som det sees, noget kongruent smeltepunkt. De inkongruente smeltepunkter er 1436° for $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ og 1216° for $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Eutektikum $\text{CaO}\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ligger ved 1203° og har antagelig en sammensætning i vekts pct. av omkring $\text{CaO} 10$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 90$.

I smelter som er rike paa Fe_2O_3 (smelter mellem 0 og ca. 30 vekts pct. CaO) er der ved høie temperaturer en betragtelig dissociation av Fe_2O_3 under dannelse af ferroforbindelser. Den rigtige bestemmelse af saadanne smelters relationer kan derfor først foregaa under et surstoftryk som er høit nok til at hindre dissociation. Saadanne undersøkelser har endnu ikke været foretaget.

Trekomponentsystemer.

Likevegtsdiagrammer.

Faserelationerne i trekomponentsystemer anskueliggjøres ved hjælp av rumdiagrammer hvor sammensætningerne angives av punkter indenfor et likesidet triangel og temperaturerne av perpendikulærer paa triangelflatten. Et saadant diagram danner altsaa et prisme, hvis grundflate er sammensætningstriangelet med de tre komponenter som hjørner og hvis sideflater er tre tokomponentdiagrammer. Opad begrænses prismet af en række krumme flater eller *felter* som støter sammen i rumkurver, *grænsekurver*. Tilsammen danner disse felter vedkommende systems *liquidusflate*. Hvert enkelt felt angir sammensætningerne af alle de smelter hvorfra en bestemt fase vil begynde at krystallisere ved avkjøling til liquidusflatens temperaturer for de respektive sammensætninger eller hvor den sidste rest som smelter ved ophetning vil bestaa af vedkommende fase.

En model av et trekomponentdiagram (for systemet $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) er avbildet i fig. 2. Det samme diagram er ogsaa gjengitt i fig. 3¹, som er et topografisk kart av rumdiagrammet

¹ Begge fig. efter Rankin & Wright, Amer. Journ. Science (4), 39, 1, (1915).

projecert paa sammensætningstriangelets flate. I projektionen er liquidusflatens temperaturer fremstillet ved isotermiske kurver.

De punkter hvori tre grænsekurver møtes er *kvintupelpunkter*. Ved den temperatur som et saadant punkt bestemmer kan altsaa samtidig tre krystalliserte faser i et hvilket som helst mængdeforhold bestaa i likevegt med en smelte av den sammensætning som ogsaa repræsenteres av punktet. Der er tre typer av kvintupelpunkter karakterisert ved den maate, hvorpaav de tre grænsekurver møtes og det skema for faseomsætningen ved varmetilførsel som avhaenger derav. Ved den første type, det *ternære eutektikum*, falder alle grænsekurver mot punktet og faseomsætningen foregaar paa samme maate som ved de tidligere omtalte binære eutektika med den forskjel som betinges av at tre istedenfor to krystalliserte faser deltar i omsætningerne. Ved den anden type danner grænsekurverne en saakaldt opadvendt gaffelgrening med to kurver som holder mot og en som holder fra punktet. Den tredie type har en nedadvendt gaffelgrening med en kurve heldende mot og to fra punktet. Ved begge disse typer foregaar faseomsætningen saaledes at en krystallisert fase helt eller delvis fortærer, mens de to andre krystalliserer eller omvendt. Disse to typer kan derfor passende betegnes som *ternære reaktionspunkter*.

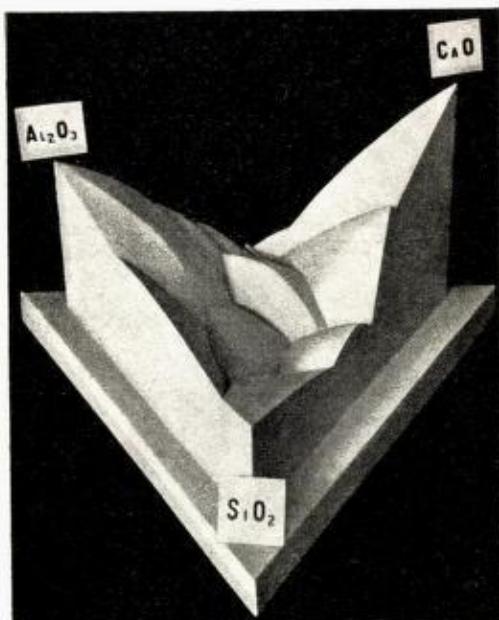


Fig. 2.

Faseomsætningen langs grænsekurverne kan foregaa på forskjellige måter. Langs de kurver som svarer til binære eutektika og ofte utgaar fra disse, foregår der en samtidig smelting av begge krystalliserte faser ved ophetning. Saadanne kurver benævnes derfor *smelte- eller krystallisationskurver*. Langs

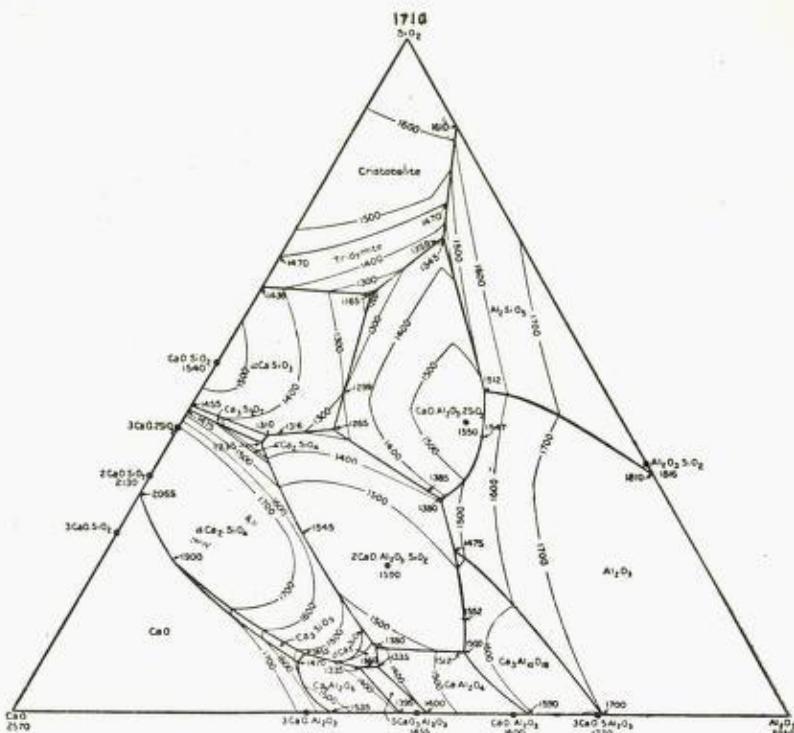


Fig. 3.

kurver av den anden type vil ved ophetning den ene fase smelte og den anden krystallisere. Disse kurver svarer altsaa til binære reaktionspunkter og kan benævnes *reaktionskurver*. Den førstnævnte type er almindeligst i de her behandlede systemer. Reaktionskurver forekommer dog ogsaa ofte.

En ternær forbindelse, hvis sammensætningspunkt ligger indenfor det felt som repræsenterer forbindelsen, har et kongruent smeltepunkt. Ligger punktet derimot utenfor feltet, smelter forbindelsen inkongruent og enhver blanding hvori den forekommer

vil ved ophetning passere det reaktionspunkt som repræsenterer denne smelting.

I pl. I og II er de ternære diagrammer reproduceret i en noget forenklet form med uteladelse av de isotermiske kurver. De paaførte temperaturer for kvintupelpunkterne gir dog sammen med grænsekurverne et begrep om liquidusflatens form, og diagrammerne skulde være tilstrækkelige for en orientering over de vigtigste faserelationer.

Systemet $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Komponenterne CaO , MgO og Al_2O_3 danner ingen ternære forbindelser. Der optræder altsaa kun de samme krystalliserte faser som i de tre tokomponentsystemer hvorav trekomponent-systemet omsluttet.

Av de seks forekommende kvintupelpunkter er to ternære eutektika og fire ternære reaktionspunkter.

I det følgende gives et par eksempler paa disse ternære blandingers forhold under ophetning.

Blandinger som ligger indenfor det tænkte triangel CaO , MgO , $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ vil — naar de har krystallisert under likevegt — bestaa af de tre nævnte forbindelser. Den første del af smeltingen foregaar ved en konstant temperatur av 1450° , idet der dannes en smelte af reaktionspunktets sammensætning, $\text{CaO} 51,5$, $\text{MgO} 6,2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 43,3$. Herunder vil MgO og $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ smelte og CaO krystallisere indtil en af de to førstnævnte er helt fortærret.

Har blandingen et overskud av MgO i forhold til reaktionspunktets sammensætning, saa vil altsaa al $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ være helt opbrukt naar reaktionen er endt. Ved videre ophetning vil da CaO og MgO smelte samtidig, idet smeltens temperatur og sammensætning forandres gradvis langs grænsekurven for de to faser — i dette tilfælde en smeltekurve. Naar saa den ene af disse faser ogsaa er helt forsvundet vil smeltens temperatur og sammensætning forandres langs en plan kurve (en ret linje i projktionen) som gaar gjennem den gjenværende krystalliserte fases og den oprindelige blandings sammensætningspunkter indtil det sidstnævnte punkt naaes og alt er smeltet.

Hvis reaktionspunktet er passert (under ophetning) med et overskud av $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, og altsaa al MgO er helt smeltet, vil en fortsat ophetning bevirke at $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ fremdeles smelter og CaO krystalliserer, idet temperatur og sammensætning av smelten forandres langs grænsekurven for de to faser — i dette tilfælde en reaktionskurve — indtil al $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ har smeltet og CaO i samme øieblik ogsaa begynder at smelte. Temperatur og sammensætning av smelten forandres da langs en kurve (ret linje) som gaar gjennem CaO -punktet og den oprindelige blandings sammensætningspunkt indtil al CaO har smeltet.

Det fremgaar av diagrammet, at de fleste av de blandinger som ligger indenfor det betragtede triangel vil følge det først nævnte skema med samtidig smelting av CaO og MgO efter at reaktionspunktet er passert.

Ved brænding av dolomit som holder nogen faa pct. Al_2O_3 , men forøvrig er ren, vil der saaledes ved 1450° dannes en liten mængde smelte av det nævnte reaktionspunkts sammensætning. Resten bestaar da av en krystallisert blanding av CaO og MgO (noget rikere paa MgO end den oprindelige blanding). Den lille mængde smelte virker som binde- og flussmiddel og vil foraarsage at Al_2O_3 -holdig dolomit kan »sintres« ved 1450° uten at ildfastheten — som avhænger af smelteintervallet for $\text{CaO}-\text{MgO}$ -blanding — ned sættes under den ønskelige høide. Forbindelsen $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ — som krystalliserer i smaa mængder ved avkjøllingen — har intet omvandlingspunkt med pludselig volum-forandring. Denne forbindelses tilstede værelse i brændt dolomit er saaledes ikke skadelig. En liten mængde Al_2O_3 vil altsaa ikke ødelægge dolomiten som ildfast materiale, men tvertimot være gavnlig. Absolut ren dolomit kan ikke sintres uten muligens ved meget høie temperaturer hvorved brændingen vilde bli økonomisk.

Blandinger av CaO , MgO og Al_2O_3 som ligger indenfor trianglet MgO , $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO}\cdot3\text{Al}_2\text{O}_3$ har de nævnte forbindelser som krystalliserte faser og vil begynne at smelte ved det ternære eutektikum hvor disse faser er i likevegt med en smelte av sammensætning $\text{CaO} 46$, $\text{MgO} 6,3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 47,7$ ved 1345° . Smeltingens videre forløp efter at eutektikum er passert avhænger naturligvis af den oprindelige blandings sammensætning,

d. v. s. av hvilke bestanddele er i overvegt over den eutektiske sammensætning. For endel blandingers vedkommende vil det ovenfor beskrevne reaktionspunkt ved 1450° gjennemløpes under smelteperioden, og der vil herunder utkristallisere CaO, som senere etter smelter. Andre blandinger vil smelte uten at reaktionspunktet passeres, og alt vil idetheletat forløpe som om der forelaa et trekomponentsystem av aller simpleste type, hvor de tre nævnte forbindelser er baade komponenter og eneste optrædende krystalliserte faser.

Systemet $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Komponenterne CaO, Al_2O_3 og SiO_2 danner to kongruent smeltende, ternære forbindelser nemlig $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, anortit og $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, gehlenit.

I dette system forekommer alle de forskjellige typer av grænsekurver og kvintupelpunkter som er antydet i det foregaaende. Av de 20 kvintupelpunkter er 8 ternære eutektika og 7 reaktionspunkter, hvorav et med nedadvendt og seks med opadvendt gaffelgrening, og 5 omvandlingspunkter, hvor 2 av de 3 optrædende krystalliserte faser er enantiotrope modifikationer av samme forbindelse.

Det sees av diagrammet at trianglet $\text{CaO}, 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2, 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ligger helt indenfor stabilitetsfeltet for CaO. I blandinger av de tre nævnte forbindelser vil altsaa CaO altid være den sidste fase som smelter helt ved opheting og den første som krystalliserer ved avkjøling. Dette forhold henger sammen med at ingen av de to andre forbindelser har noget kongruent smeltepunkt. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ spaltes saaledes ved 1535° i CaO og smelte av sammensætning CaO 59, Al_2O_3 41 (binært reaktionspunkt) og $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ spaltes ved 1900° uten smelting i en blanding av CaO og $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Spaltingen av $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ved 1900° bevirker at denne forbindelse, som tidligere omtalt, ikke kan bestaa i likevegt med smelte i systemet CaO— SiO_2 , da liquiduskurvens laveste punkt i dette omraade av systemet er ved 2065° (eutektikum CaO— $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). I ternære blandinger, hvis liquiduspunkter ligger under 1900° , vil derimot forbindelsen kunne være i likevegt med smelter. Det sees da ogsaa at der er et smalt triang-

formet stabilitetsfelt for $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ som strækker sig fra 1900° , hvor der er et reaktionspunkt med nedadvendt gaffelgrening, til 1470° og 1455° , hvor der er to reaktionspunkter med opad vendt gaffelgrening.

Alle blandinger av CaO , $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ og $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ som har krystallisert under likevegt vil ved opheting begynde at smelte ved 1470° , idet der foregaar en reaktion som bestaaer i krystallisation av CaO paa bekostning af de to andre forbindelser som samtidig fortærer helt eller delvis under dannelse av en smelte av sammensætning $\text{CaO} 59,7$, $\text{Al}_2\text{O}_3 32,8$, $\text{SiO}_2 7,5$. Faseomsætningen ved fortsat varmetilførsel kan naturligvis foregaa efter forskjellige skemaer alt etter blandingens totalsammensætning. I en del Al_2O_3 -fattige blandinger gjennemgaard f. eks. CaO flere perioder av krystallisation og smelting under blandingernes «smelteperioder», uten at den dog nogengang forsvinder helt førend liquiduspunktet for vedkommende blanding er naadd. Efterat en saadan blanding har passert det ternære reaktionspunkt (1470°) og CaO har krystallisert, vil saaledes fortsat varmetilførsel bringe den til at smelte sammen med $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ under temperaturstigning indtil smeltens temperatur og sammensætning er uttrykt ved berøringspunktet for den tangent til grønsekurven som gaar gjennem sammensætningspunktet for $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Derefter vil videre opheting bevirke at CaO igjen krystalliserer, mens $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ fortsætter at smelte indtil reaktionspunktet ved 1900° er naadd. Reaktionen ved dette punkt bestaaer i fortsat krystallisation av CaO og fuldstændig smelting av $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ med samtidig utkrystallisation av $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Ved fortsat opheting vil dernæst CaO og $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ smelte samtidig til al $\alpha-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ er fortæret, hvorefter CaO smelter som den sidste rest, og smelten endelig faar blandingens totalsammensætning.

Disse forhold utledes uten vanskelighet av det fuldstændige diagram, hvorav det ogsaa er mulig at beregne mængden af de enkelte faser for hvert trin av smelteintervallet.

Blandinger inden trianglet $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ vil begynde at smelte ved 1450° , idet der dannes en smelte af det tilsvarende kvintupelpunkts sammensætning. I smelteintervallet for saadanne blandinger kan der ogsaa fore-

komme avvekslende krystallisations- og smelteperioder for de enkelte faser. Som diagrammet viser omfatter det betragtede triangel endel av stabilitetsfeltet for CaO. Da denne fase ikke findes i det helt krystalliserte produkt, dannes den altsaa under smelteperioden paa bekostning av de andre faser.

De tre nævnte forbindelser, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ og $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ utgjør hovedbestanddelene i portland cement. I cementen forekommer desuten ofte mindre mængder CaO og $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ samt visse andre bestanddele, hvorav Fe_2O_3 , MgO og alkalier er de viktigste.

Forbindelser av CaO, Al_2O_3 og SiO_2 utgjør i almindelighet ca. 90 pct. av cementklinkeren, og det er godt gjort at en substans med alle cementens værdifulde egenskaper kan fremstilles av rene blandinger av de tre oksyder. En saadan blanding er f. eks. CaO 68.4, Al_2O_3 8, SiO_2 23.6 som har meget nær samme sammensætning som det omhandlede ternære reaktionspunkt ved 1900° . Den avgjort viktigste bestanddel er trikalciumpsilikatet, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, hvorav god cement som regel indeholder 30—35 pct. Fabrikationen av portland cement bør altsaa foregaa saaledes at mest mulig av dette silikat faar anledning til at krystallisere. Trikalciumpsilikat dannes paa den maate at først $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ krystallisirer ved kombination av komponenterne, hvorefter dette silikat etterhvert — og lettest ved høie temperaturer — optar CaO og danner $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. En omhyggelig finmaling og blanding av bestanddelene og brænding ved høiest mulige temperaturer vil altsaa paaskynde de reaktioner, hvorved dette værdifulde silikat dannes. Disse operationer frembyr ingen større tekniske vanskeligheter, men de er kostbare og det er naturligvis ønskelig at f. eks. brændingen kan reduceres mest mulig, baade med hensyn til temperatur og varighet. Det synes at være de tilstede værende »flussmidlers« funktion at muliggjøre en simpelere brænding af cementen. Det sees av det foregaaende at allerede de rene blandinger av CaO, Al_2O_3 og SiO_2 har et »flusspunkt« ved 1455° , hvis tilstede værelse skyldes den lille mængde Al_2O_3 , som er blandet til de CaO— SiO_2 -holdige bestanddele. Ved tilsetning av andre bestanddele, vil flusspunktet nedsættes, men den nøiagttige indflydelse af de forskjellige substanser er endnu ikke bestemt. Av de foreliggende data kan

det dog f. eks. forudsiges, at en delvis erstatning af Al_2O_3 med Fe_2O_3 som flussmiddel ganske sikkert vil nedsætte flusspunktet betragtelig — rimeligvis flere hundrede grader. Under virkningen af flussen, altsaa den del af cementblandingen som smelter under brændingen, vil dannelsen av den ønskelige mængde $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ kunne foregaa selv ved forholdsvis lave temperaturer og ved en kortvarig brænding.

Systemet $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Komponenterne MgO , Al_2O_3 og SiO_2 danner en inkongruent smeltende forbindelse, hvis sammensætning varierer med sammensætningen af den blanding, hvorfra den er krystalliseret. Den indgaar i en serie af faste oplosninger (hvor $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ er hovedbestanddelen) og staar mineralet kordierit meget nær i krystallografiske og optiske egenskaper.

Denne ternære forbindelse optræder i to former, en stabil α -form og en ustabil μ -form. Den ustabile form krystalliserer fra underkjølede smelte (glas) ved temperaturer under 900° , men omvandles ved højere temperaturer raskt til α -formen. Den kan ikke dannes ved omvandling af α -formen og er altsaa monotrop i forhold til denne.

Av systemets 7 kvintupelpunkter er 3 ternære eutektika og 4 reaktionspunkter, hvorav 1 med nedadvendt og 3 med opadvendt gaffelgrenning.

De faseomsætninger, hvor den ternære forbindelse (kordierit) deltar, vil arte sig noget forskjellig fra de som hittil er beskrevet paa grund av denne forbindelses evne til at danne faste oplosninger med andre forbindelser. En nærmere redegjørelse for disse forhold kan dog ikke medtages her¹.

Forøvrig byr ikke systemets faserelationer paa noget som ikke fremgaar med tilstrækkelig tydelighet av diagrammet og tabellerne.

Det sees at blandinger inden trianglet MgO , $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, altsaa magnesia »forenset« med kiselsyre og lerjord (eller f. eks. med en ren, jern-, kalk- og alkalifri lersubstans), ikke begynder at smelte førend ved ca. 1700° . Man kan

¹ Se de originalavhandlinger hvortil henvisning er git i slutten av artikelen.

altsaa gaa ut fra at magnesia som kun indeholder litt tilblanding av denne "art vil være tilstrækkelig ildfast for de fleste øiemed, da en »smelting« av produktet i praktisk forstand først vil finde sted ved en betydelig høiere temperatur end 1700° . Naar disse blandinger er brændt paa en saadan maate at likevegt er opnaadd, bestaar de av forsterit, spinel og periklas. Da ingen av disse bestanddele har nogen ufordelagtige egenskaper, skulde altsaa »magnesit« kunne være betydelig forenset med kiselsyre og lerjord uten at den blir ubruklig som ildfast materiale.

Systemet $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$.

I blandinger av CaO , MgO og SiO_2 , kan der dannes 4 ternære forbindelser, nemlig $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (diopsid), $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (åkermanit), $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (montecellit) og $5\text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 6\text{SiO}_2$. De to førstnævnte har kongruente og de to sidstnævnte inkongruente smeltepunkter.

Systemet har 14 kvintupelpunkter av hvilke 6 er ternære eutektika, 7 reaktionspunkter og et omvandlingspunkt.

Karakteristisk for dette system er den store utstrækning, hvori de forskjellige forbindelser danner faste opløsninger.

Diopsid, $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ danner en ubrott række av faste opløsninger med $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, klinoenstatit. Denne blandingsserie forekommer som naturlige mineraler, pyroxener, som dog som oftest er jernholdige. Montecellit, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, optar endel forsterit, $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ i fast opløsning og danner krystaller som har meget tilfælles med forsterit. Åkermanit, $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, og forbindelsen $5\text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 6\text{SiO}_2$ danner hver for sig forskjellige serier av faste opløsninger med de andre forbindelser. Wollastonit og pseudowollastonit danner ogsaa rækker av faste opløsninger med de øvrige forbindelser.

Blandinger inden triangelet CaO , $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, MgO vil under likevegtsbetingelser først begynne at smelte ved en temperatur som ligger over 1900° . (Det ternære eutektikum for disse forbindelser er ikke nøiagttig bestemt.) Ved temperaturer under 1900° , altsaa i en tilstand, hvor der kun findes krystalliserede faser, vil der kunne optræde $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Denne forbindelse dannes, som tidligere nævnt, ved kombination av $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ og CaO og der kræves høie temperaturer og en intim blanding

av bestanddelene for at denne kombination skal kunne foregaa i nogen større utstrækning.

Paa grundlag av disse forhold kan man gjøre interessante betragtninger over kvartsholdig dolomit og let finde forklaringen paa flere af de eiendommeligheter som saadan dolomit viser. Det er en vel kjendt erfaring, at kiselsyreholdig dolomit efter brændingen viser det før omtalte fænomen »støvning« som skyldes volumforøkelsen af $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ved overgang fra høi- til lavtemperatur form (β - til γ -form). Under brændingen dannes der

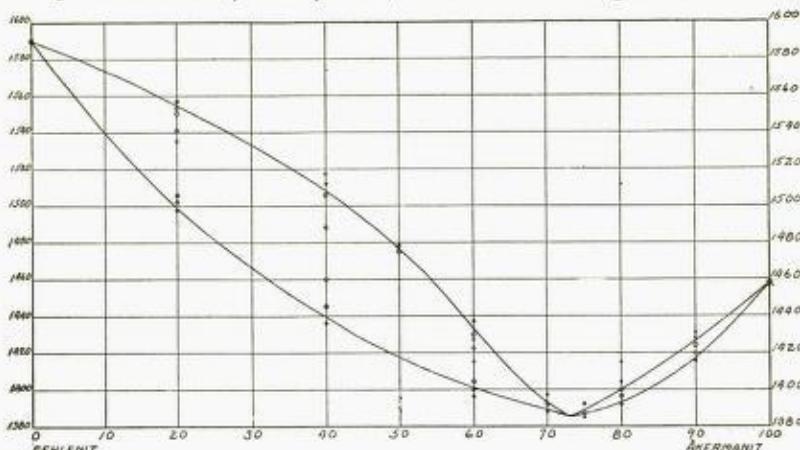


Fig. 4.

altsaa $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, tiltrods for at der ifølge sammensætningen, hvis bestanddelene var i likevegt, skulde dannes $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Den reaktion ($2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} = 3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) hvorved dette silikat dannes, har altsaa ikke hat tid til at fuldendes.

Flerkomponentssystemer.

Av systemer med flere end tre komponenter er firekomponentssystemet $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ underkastet endel foreløbige undersøkelser, mens de øvrige systemer ligger helt ubearbeidet.

Der er bestemt tre invariante punkter i dette system, nemlig det ternære eutektikum anortit — klinoenstatit — kristobalit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$), det ternære reaktionspunkt anortit — klinoenstatit — forsterit ($2 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) og et punkt i

det binære delsystem åkermanit — gehlenit ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$).

I det sidstnævnte system er der en kontinuerlig række af faste opløsninger mellem de to forbindelser med et minimum ved sammensætningen 26 pct. gehlenit, 74 pct. åkermanit og temperaturen 1388° .

De nævnte invariante punkters forhold fremgaar forøvrig av tab. III. Likevegtsdiagrammet for systemet åkermanit — gehlenit er gjengitt i fig. 4 efter Ferguson & Buddington (se p. 52).

Foruten hvad der er omtalt i det foregaaende, foreligger der ogsaa spredte undersøkelser over andre — mere sjeldne — ildfaste oksyder, men de fleste av de utførte bestemmelser av smeltepunkter m. v. kan ikke gjøre krav paa nogen høi grad av nøagtighet. Der kjendes ingen præcisionsundersøkelser over to- og trekomponentsystemer av disse oksyder eller deres blandinger med de almindelige oksyder. Disse undersøkelser vil derfor ikke omtales her.

Av den foregaaende fremstilling vil det tydelig sees, at der allerede er utført et ganske omfattende forskningsarbeide paa det her behandlede omraade, men det vil ogsaa være klart, at der endnu maa arbeides meget førend videnskapen kan sies at beherske alle problemer vedrørende de ildfaste oksyders fysiske kemi.

Nedenstaaende tabel gir en oversikt over forholdet mellem de kjendte og de ukjendte omraader av dette forskningsfelt.

| Antal komponenter i systemet | Antal systemer av komponenterne SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , FeO | | | |
|------------------------------|--|---|---------------------------------------|---------------------------------|
| | Mulige systemer | Systemer som er nogenlunde fuldstændig bearbeidet | Systemer som kun er delvis bearbeidet | Systemer som ikke er bearbeidet |
| 1 | 6 | 4 | 2 | 0 |
| 2 | 15 | 6 | 2 | 7 |
| 3 | 20 | 4 | 0 | 16 |
| 4 | 15 | 0 | 1 | 14 |
| 5 | 6 | 0 | 0 | 6 |
| 6 | 1 | 0 | 0 | 1 |
| | 63 | 14 | 5 | 44 |

Det sees at man har rukket at gjøre nogenlunde fuldstændige eksperimentelle undersøkelser over ialt 14 af de 63 systemer, som kan dannes av de seks oksyder, mens fem systemer kun er foreløbig undersøkt og 44 praktisk talt ukjendt.

De resultater som er naadd er frugten av et mæisommelig arbeide, utført av mange forskere, som har hat de bedst mulige hjælpemidler til sin raadighet¹. Naar man vet at disse undersøkelser — som kun omfatter de enkleste systemer — har tat en lang aarrække, vil det forstaaes, at der gjenstaar forskningsarbeide kanske for flere generationer bare vedrørende de seks almindeligste ildfaste oksyders likevegtsforhold ved høie temperaturer.

Desuten maa det naturligvis erindres, at ikke ethvert problem er løst, om man kjender likevegtsbetingelserne fuldstændig for alle systemer. I de ildfaste stoffer som forekommer i praksis er der — ligesom i de keramiske produkter idetheletat — som regel ikke likevegt mellem bestanddelene. Under fremstillingen av ildfaste produkter gjelder det imidlertid at stræbe efter at komme likevegtstilstanden saa nær som mulig, da produkterne ellers under indvirkning af de høie temperaturer, som de er bestemt til at brukes ved, vil undergaa skadelige omvandringer. Et noe kjendskap til likevegtsforholdene i samtlige systemer, maa derfor betragtes som et grundlag for en dypere forstaaelse av de ildfaste stoffers teknologi.

Der er ogsaa andre vigtige sider av denne teknologi, som det ofte kan være nødvendig at gjøre til gjenstand for systematisk forskning — f. eks. raamaterialernes behandling og produkternes formning — men de fleste av de problemer som kommer i betragtning paa disse omraader er mere av ingeniørmaessig end videnskabelig natur. De vil nærmest danne specialproblemer for hver enkelt bedrift og kan vanskelig gjøres til gjenstand for den samme generelle behandling som de her betragtede fysikalsk-kemiske problemer.

¹ Hvilken arbejdsmængde der ligger bak de forholdsvis enkle data, som danner resultaterne, vil man forstaa naar det meddeles, at f. eks. utarbejdelsen av det ene trekompontentsystem $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ krævet det meste af to forskeres tid i flere aar og nødvendiggjorde tilberedelsen av ca. 1.000 forskellige blandinger, hvormed der blev utført over 7.000 eksperimenter med tilhørende mikroskopiske undersøkelser. I dette arbeide er ikke medregnet undersøkelsen af komponenten SiO_2 , som krævet et langvarig og indgaaende specialstudium.

Tabel I. Oksyder.

| Formel | Mineralnavn Fysisk-kemisk betegnelse | Specifik vekt | Krystalsystem | Brytningsindices Na-lys | Stabilitets- område C° | Smelte- punkt C° |
|--------------------------------|---|--|--|--|---|---|
| CaO | α -CaO | 3.40 | regulær | n = 1.832 | ca. 420 ¹⁾ — 2570 | 2570 |
| MgO | Periklas | 3.65 | regulær | n = 1.734 | < 2800 | 2800 |
| Al ₂ O ₃ | Korund α -Al ₂ O ₃ β -Al ₂ O ₃ | 3.95 3.30 | trigonalt hexagonal? | $\nu_0 = 1.768$; $\varepsilon = 1.760$ $\nu_0 = 1.677$; $\varepsilon = 1.635$ — 1.650 | < 2050 2) ²⁾ | 2050 |
| SiO ₂ | α -Kvarts β -Kvarts | (20°) (561°) (585°) (900°) 2.55 2.52 2.53 | trigonalt hexagonal | $\nu_0 \left\{ \begin{array}{l} (20^\circ) = 1.544 \\ (570^\circ) = 1.535 \end{array} \right.$; $\nu_1 \left\{ \begin{array}{l} (20^\circ) = 1.553 \\ (570^\circ) = 1.543 \end{array} \right.$ $\nu_0 (580^\circ) = 1.533$; $\varepsilon (580^\circ) = 1.540$ | < 575 575 — 870 (< 1470) ³⁾ | 575 — 870 |
| | α -Tridymit β -Tridymit α -Kristobaltit β -Kristobaltit Glas (+kvartsglas+) | 2.27 ca. 2.30 2.33 2.21 2.21 | pseudohexagonal (rombisk?) hexagonal pseudoreguler regulær | n = 1.475 | (< 200 — 275) ⁴⁾ 870 — 1470 (< 117) ⁵⁾ 1470 — 1710 | (1670) ³⁾ (167) ⁵⁾ 1710 |
| Fe ₂ O ₃ | Hematit | 5.2 | trigonalt | $\nu_0 = 3.22$; $\varepsilon = 2.94$ | 6) ⁶⁾ | 7) ⁷⁾ |

1) Omvandlingen ved 420° til en lav temperaturform er litt kjend.

2) β -formen monotrop i forhold til α -formen.

3) Ustabilt smeltepunkt.

4) Ustabilt omvandlingspunkt mellom α - og β -tridymit.

5) Ustabilt omvandlingspunkt mellom α - og β -kristobaltit.

6) Magnetets omvandringer ved $\pm 40^\circ$ og 678°.

7) Ved opphetning til høyere temperaturer avgir hematit surstof og gaar gradvis over til magnetit.

Tabel II.

| Formel | Sammensætning vegts pct. | | | | Mineralnavn Fysisk-kemisk betegnelse | Specifik vegt |
|---|-----------------------------|------|--------------------------------|------------------|--|----------------------------------|
| | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | | |
| Al ₂ O ₃ · SiO ₂ | | | 62.9 | 37.1 | Sillimanit Glas | 3.24 |
| MgO · Al ₂ O ₃ | | 28.4 | 71.6 | | Spinel | 3.5 |
| 2 MgO · SiO ₂ | | 57.2 | | 42.8 | Forsterit | 3.216 |
| | | | | | Klinoenstatit β -MgO · SiO ₂ Enstatit α' -MgO · SiO ₂ β' -MgO · SiO ₂ Kupferit γ' -MgO · SiO ₂ Glas | 3.192 3.175 2.857 2.758 |
| 3 CaO · Al ₂ O ₃ | 62.2 | | 37.8 | | | 3.038 |
| 5 CaO · 3 Al ₂ O ₃ | 47.8 | | 52.2 | | α -5 CaO · 3 Al ₂ O ₃ α' -5 CaO · 3 Al ₂ O ₃ Glas | 2.828 |
| CaO · Al ₂ O ₃ | 35.4 | | 64.6 | | | 2.981 |
| 3 CaO · 5 Al ₂ O ₃ | 24.8 | | 75.2 | | α -3 CaO · 5 Al ₂ O ₃ α' -3 CaO · 5 Al ₂ O ₃ | 3.05 |
| 3 CaO · SiO ₂ | 73.6 | | | 26.4 | | |
| 2 CaO · SiO ₂ | 65.0 | | | 35.0 | α -2 CaO · SiO ₂ β -2 CaO · SiO ₂ γ -2 CaO · SiO ₂ | 3.27 3.28 2.97 |
| 3 CaO · 2 SiO ₂ | 58.2 | | | 41.8 | | |
| CaO · SiO ₂ | 48.2 | | | 51.8 | Pseudowollastonit α -CaO · SiO ₂ Wollastonit β -CaO · SiO ₂ Glas | 2.912 2.915 2.904 |
| CaO · Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂ | 20.1 | | 36.6 | 43.3 | Anortit Glas | 2.765 2.700 |
| 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ | 40.8 | | 37.2 | 22.0 | Gehlenit Glas | 3.038 2.884 |

1) Inkongruent smeltning.

2) Monotrop i forhold til β -MgO · SiO₂.3) Monotrop i forhold til α -5 CaO · 3 Al₂O₃.

Forbindelser.

| Krystalsystem | Brytningsindices Na—lys | Stabilitets- omraade C° | Smeltepunkt C° |
|---------------------------------|--|--------------------------------|----------------------|
| rombisk | $\alpha = 1.638, \beta = 1.624, \gamma = 1.653$ $n = 1.530$ | < 1816 | 1816 |
| regulær | $n = 1.723$ | < 2135 | 2135 |
| rombisk | $\alpha = 1.635, \beta = 1.651, \gamma = 1.670$ | < 1890 | 1890 |
| monoklin | $\alpha = 1.645, \beta = 1.647, \gamma = 1.655$ | < 1557 | (1557) ¹⁾ |
| rombisk | $\alpha = 1.640, \beta = 1.646, \gamma = 1.652$ | 2) | |
| monoklin | $\beta = 1.585$ | 2) | |
| rombisk | $\alpha = 1.578, \beta = 1.585, \gamma = 1.591$ $n = 1.580$ | 2) | |
| regulær | $n = 1.710$ | < 1535 | (1535) ¹⁾ |
| regulær rombisk? | $n = 1.608$ $\alpha = 1.687$ $n = 1.662$ | < 1455 3) | 1455 |
| monoklin? | $\alpha = 1.643, \beta = 1.655, \gamma = 1.663$ | < 1600 | 1600 |
| tetragonal? rombisk? | $\omega = 1.617, \varepsilon = 1.652$ $\alpha = 1.662, \beta = 1.671, \gamma = 1.674$ | < 1720 4) | 1720 |
| monoklin? | $\beta = 1.715$ | 5) < 1900 | |
| monoklin rombisk monoklin | $\alpha = 1.715, \beta = 1.720, \gamma = 1.737$ $\alpha = 1.717$ $\alpha = 1.640, \beta = 1.645, \gamma = 1.654$ | 1420—2130 675—1420 < 675 | 2130 |
| rombisk? | $\alpha = 1.641$ | < 1475 | (1475) ¹⁾ |
| pseudohexagonal (monoklin?) | $\alpha = 1.610$ | 1200—1540 | 1540 |
| monoklin | $\alpha = 1.616, \beta = 1.629, \gamma = 1.631$ $n = 1.628$ | < 1200 | |
| triklin | $\alpha = 1.576, \beta = 1.585, \gamma = 1.589$ $n = 1.575$ | < 1550 | 1550 |
| tetragonal | $\omega = 1.669, \varepsilon = 1.658$ $n = 1.638$ | < 1590 | 1590 |

⁴⁾ Monotrop i forhold til $\alpha\text{-}3\text{ CaO}\cdot 5\text{ Al}_2\text{O}_3$.⁵⁾ Spaltes ved opheftning til 1900° uten smelting i $2\text{ CaO}\cdot\text{SiO}_2$ og CaO .

Tabel II

| Formel | Sammensætning vegts pct. | | | | Mineralnavn Fysikalsk-kemisk betegnelse | Specifik vegt |
|---|-----------------------------|------|--------------------------------|------------------|--|------------------|
| | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | | |
| 3 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ | 50.9 | | 30.9 | 18.2 | | |
| 2 CaO · MgO · 2 SiO ₂ | 41.2 | 14.7 | | 44.1 | Åkermanit Glas | 2.944 2.955 |
| CaO · MgO · 2 SiO ₂ | 25.8 | 18.6 | | 53.6 | Diopsid Glas | 3.275 2.854 |
| CaO · MgO · SiO ₂ | 35.9 | 25.6 | | 38.5 | Monticellit ³⁾ | 3.1 |
| 5 CaO · 2 MgO · 6 SiO ₂ | 38.9 | 11.1 | | 50.0 | | |
| 2 MgO · 2 Al ₂ O ₃ · 5 SiO ₂ | | | 13.7 | 34.6 | Kordierit ³⁾ α -2 MgO · 2 Al ₂ O ₃ · 5 SiO ₂ μ -2 MgO · 2 Al ₂ O ₃ · 5 SiO ₂ | 2.6 |
| | CaO | FeO | Fe ₂ O ₃ | | | |
| FeO · Fe ₂ O ₃ | | 31.0 | 69.0 | | Magnetit | 5.2 |
| 2 CaO · Fe ₂ O ₃ | 41.2 | | 58.8 | | | |
| CaO · Fe ₂ O ₃ | 25.9 | | 74.1 | | | |

1) Inkongruent smelting.

2) Spaltes ved ophettning til 1335° uten smelting i 2 CaO · SiO₂ og CaO · Al₂O₃.

3) Danner faste oplosninger med varierende sammensetninger, stabilitetsomraader og fysikalske egenskaper.

(fortsat)

| Krystalsystem | Brytningsindicees Na—lys | Stabilitets- omraade C° | Smeltepunkt C° |
|--------------------------------------|--|-------------------------------|---------------------------|
| rombisk? | $\alpha = 1.675$ $\gamma = 1.685$ | 2) < 1335 | |
| tetragonal | $\omega = 1.631$ $n = 1.641$ | < 1458 | 1458 |
| monoklin | $\alpha = 1.664$, $\beta = 1.671$, $\gamma = 1.694$ $n = 1.607$ | < 1391 | 1391 |
| rombisk | $\alpha = 1.639$, $\beta = 1.646$, $\gamma = 1.653$ | | (1436-1507) ¹⁾ |
| rombisk? | $\alpha = 1.621$, $\beta = 1.627$, $\gamma = 1.635$ | | (1365) ¹⁾ |
| rombisk (hexagonal) hexagonal? | $\alpha = 1.519-1.524$, β og $\gamma = 1.522-1.528$ $n = 1.535-1.560$ | 4) | (1345-1460) ¹⁾ |
| regulær | $n = 2.42$ ⁵⁾ | 6) < 1580 | 1580 |
| (toaksig) | $\alpha = 2.25$ | < 1436 | (1436) ¹⁾ |
| (enaksig) | $\omega = 2.58$, $\varepsilon = 2.43$ | < 1216 | (1216) ¹⁾ |

4) Monotrop i forhold til $\alpha \cdot 2 \text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$.5) For bølgelængden $\lambda = 700 \mu \mu$.6) Et reversibelt, magnetisk omvandlingspunkt ved 530° .

Tabel III. Invariante punkter
(med uteladelse av de kongruent smelteende oksyder og forbindelsers smeltepunkter, som er gjengitt i tab. I og II).

| Krystalliserte faser i likevegt med smelte | Likevegten art e = eutektikum r = reaktionspunkt | Smeltens sammensætning vegs pct. | | | Temperatur C° |
|---|--|-------------------------------------|-----|--------------------------------|------------------|
| | | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | |
| $\alpha\text{-CaO} - \text{MgO}$ | e | 67 | 33 | | 2300 |
| kaliumoksyd — periklas | | | | | |
| $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ | e | | | | |
| korund — sillimanit | | | | | |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$ | e | | | | |
| sillimanit — kristobalitt | | | | | |
| $\text{MgO} - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | e | | | | |
| periklas — spinel | | | | | |
| $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | e | | | | |
| spinel — korund | | | | | |
| $\text{MgO} - 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ | e | | | | |
| periklas — forsterit | | | | | |
| $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \beta\text{-MgO} \cdot \text{SiO}_2$ | r | | | | |
| forsterit — klinoenstatitt | | | | | |
| $\beta\text{-MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$ | e | | | | |
| klinoenstatitt — kristobalitt | | | | | |
| $\alpha\text{-CaO} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | r | 62,2 | | 37,8 | 1535 |
| kaliumoksyd | | | | | |
| $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{-5 CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ | e | 50 | 50 | | 1395 |
| $2\text{-5 CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | e | 47 | 53 | | 1400 |

| | | | | |
|---|---|------|------|------|
| $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-}3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ | e | 33.5 | 66.5 | 1590 |
| $\alpha\text{-}3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ korund | e | 24 | 76 | 1700 |
| $\alpha\text{-CaO} - \alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | e | 67.5 | 32.5 | 2065 |
| kalciumpoksyd — kalciumporthosilikat | | | | |
| $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ | r | 55.5 | 44.5 | 1475 |
| $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 - \alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | e | 54.5 | 45.5 | 1455 |
| pseudowollastonit | | | | |
| $\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$ | e | 37 | 63 | 1436 |
| pseudowollastonit — tridymit | | | | |
| $\alpha\text{-CaO} - \text{MgO} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | r | 51.5 | 6.2 | 43.3 |
| kalciumpoksyd — periklas | | | | |
| $\text{MgO} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-}5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ | e | 46 | 6.3 | 47.7 |
| periklas | | | | |
| $\text{MgO} - \alpha\text{-}5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | e | 41.5 | 6.7 | 51.8 |
| periklas | | | | |
| $\text{MgO} - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | r | 40.7 | 6.9 | 52.4 |
| periklas — spinel | | | | |
| $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-}3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ | r | 33.3 | 3.5 | 63.2 |
| spinel | | | | |
| $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-}3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ korund | r | 21 | 5 | 74 |
| spinell | | | | |
| $\beta\text{-MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$ | e | 20.3 | 18.3 | 61.4 |
| klinostenstatit — tridymit — cordierit (fast oplosn.) | | | | |
| $\text{SiO}_2 - \alpha\text{-}2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ | r | 10 | 23.5 | 66.5 |
| tridymit — kordeirit (fast opl.) — sillimanit | | | | |

Tabel III (fortsat)

| Krystalliserte faser i likevegt med smelte | Likevegts art e = eutektilum r = reaktionspunkt | Smeltens sammensætning vegs pet. | | | Temperatur C° |
|---|---|-------------------------------------|-------|--------------------------------|------------------|
| | | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | |
| $\alpha \cdot 2 \text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ kordierit (fast oplosn.) — sillimanit — spinel | r | 16.1 | 34.8 | 49.1 | 1460 |
| $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2 - 2 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ spinel — kordierit (fast oplosn.) — forsterit | r | 25.7 | 22.8 | 51.5 | 1370 |
| $2 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \beta \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \alpha \cdot 2 \text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$ forsterit — klinoensstatit — kordierit (fast oplosn.) | e? | 25 | 21 | 54 | 1360 |
| $2 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ forsterit — periklas — spinel | e | 56 | 16 | 28 | 1700 |
| $\alpha \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ korund — spinel — sillimanit | r | 15.2 | 42 | 42.8 | 1575 |
| $\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2 - 5 \text{CaO} \cdot 2 \text{MgO} \cdot 6 \text{SiO}_2$ tridymit — diopsid — (fast oplosn.) | e | 30.6 | 8 | 61.4 | 1320 |
| $\text{SiO}_2 - \beta \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 5 \text{CaO} \cdot 2 \text{MgO} \cdot 6 \text{SiO}_2$ tridymit — wollastonit (fast oplosn.) — (fast oplosn.) | r | ca. 31 | ca. 8 | ca. 61 | 1330 |
| $\text{SiO}_2 - \alpha \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \beta \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ tridymit — pseudowollastonit — wollastonit (fast oplosn.) | r | 31.3 | 7.2 | 61.5 | 1335 |
| $\alpha \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \beta \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 5 \text{CaO} \cdot 2 \text{MgO} \cdot 6 \text{SiO}_2$ pseudowollastonit — wollastonit (fast oplosn.) — (fast oplosn.) | r | 31.4 | 7.6 | 61 | 1340 |
| $\alpha \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 5 \text{CaO} \cdot 2 \text{MgO} \cdot 6 \text{SiO}_2 - 2 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ pseudowollastonit | r | 36.7 | 12.3 | 51 | 1365 |
| $5 \text{CaO} \cdot 2 \text{MgO} \cdot 6 \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2 - 2 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ fast oplosn. — diopsid — åkermanit | e | 36 | 12.6 | 51.4 | 1350 |

| | | | | | | |
|---|-------------------|---|------|------|------|--------|
| $2 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2 - 2 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ | | | 29.8 | 20.2 | 50 | 1357 |
| åkermanit — forsterit — diopsid | e | e | 49.2 | 6.3 | 44.5 | 1377 |
| $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 - 2 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ | e | r | 49.5 | 6.2 | 44.3 | 1387 |
| pseudowollastonit åkermanit | åkermanit | | 39 | 18.3 | 42.7 | 1436 |
| $\beta \cdot 2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 - 2 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ | e | r | 33.3 | 22.3 | 44.4 | 1436 |
| kalciumorthosilikat åkermanit — kalciumorthosilikat — monticellit (fast oplosn.) | åkermanit | | 37.3 | 22.3 | 40.3 | 1498 |
| $2 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2 - z \cdot 2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ | e | r | 32.1 | 26.4 | 41.5 | 1502 |
| åkermanit — forsterit — monticellit (fast oplosn.) | åkermanit | | ? | ? | ? | > 1900 |
| $\text{MgO} - \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - z \cdot 2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | e | r | 32.1 | 26.4 | 41.5 | 1502 |
| periklas — monticellit (fast oplosn.) — kalciumorthosilikat | periklas | | ? | ? | ? | |
| $\text{MgO} - 2 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_3 - \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ | e | r | 23.2 | 14.8 | 62.0 | 1170 |
| periklas — forsterit — monticellit (fast oplosn.) | periklas | | ? | ? | ? | |
| $\text{MgO} - z \cdot \text{CaO} - z \cdot 2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | e | e | 9.8 | 19.8 | 70.4 | 1345 |
| periklas — kalciumoksyd — kalciumorthosilikat | periklas | | ? | ? | ? | |
| $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2 - z \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | e | e | 47.2 | 11.8 | 41.0 | 1310 |
| anortit — tridymit — pseudowollastonit | anortit | | ? | ? | ? | |
| $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$ | e | e | 37.5 | 53.3 | 9.2 | 1505 |
| anortit — sillimanit — tridymit | sillimanit | | ? | ? | ? | |
| $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 - z \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | e | e | 38 | 20 | 42 | 1265 |
| pseudowollastonit gehlenit | pseudowollastonit | | ? | ? | ? | |
| $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - z \cdot 3 \text{CaO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ | e | e | 29.2 | 39 | 31.8 | 1380 |
| gehlenit | gehlenit | | ? | ? | ? | |
| $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 - z \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | e | e | ? | ? | ? | |
| gehlenit — anortit — pseudowollastonit | anortit | | ? | ? | ? | |
| $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 - z \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | e | e | ? | ? | ? | |
| gehlenit — anortit — korund | gehlenit | | ? | ? | ? | |

Tabel III (fortsat)

| Krystalliserte faser i likevegt med smelte | Likevegets art e = eutektikum r = reaktionspunkt | Smellets sammensetning vegts pet. | | | Temperatur C° |
|---|--|--------------------------------------|------|--------------------------------|------------------|
| | | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | |
| $\beta\text{-}2\text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — $\alpha\text{-}5\text{ CaO} \cdot 3\text{ Al}_2\text{O}_3$ | e | 49.5 | 43.7 | 6.8 | 1335 |
| $\beta\text{-}2\text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — $3\text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — $\alpha\text{-}5\text{ CaO} \cdot 3\text{ Al}_2\text{O}_3$ | r | 52 | 41.2 | 6.8 | 1335 |
| kaliumorthosilikat | | | | | |
| $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ SiO}_2$ — $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ | r | 15.6 | 36.5 | 47.9 | 1512 |
| anortit — korund — sillimanit | | | | | |
| $2\text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ — $\beta\text{-}2\text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | r | 46.3 | 42.0 | 9.7 | 1380 |
| gehlenit — kaliumorthosilikat | | | | | |
| $2\text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ — $3\text{ CaO} \cdot 2\text{ SiO}_2$ — $\beta\text{-}2\text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | r | 48.2 | 11.9 | 30.9 | 1335 |
| gehlenit — kaliumorthosilikat | | | | | |
| $2\text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — $2\text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ — $x\text{-} \text{Al}_2\text{O}_3$ | r | 31.2 | 44.5 | 24.3 | 1475 |
| gehlenit — korund | | | | | |
| $3\text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — $3\text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — $\alpha\text{-}2\text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | r | 58.3 | 33.0 | 8.7 | 1455 |
| kaliumorthosilikat | | | | | |
| $\alpha\text{-} \text{CaO}$ — $3\text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — $3\text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | r | 59.7 | 32.8 | 7.5 | 1470 |
| kaliumoksyd — trikaliumsilikat | | | | | |
| $\alpha\text{-} \text{CaO}$ — $\alpha\text{-}2\text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — $3\text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | r | 68.4 | 9.2 | 22.4 | 1900 |
| kaliumoksyd — kaliumorthosilikat — trikaliumsilikat | | | | | |
| $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ SiO}_2$ — $z\text{-} \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | e | 34.1 | 18.6 | 47.3 | 1249 |
| anortit — pseudowollastonit | | | | | |
| $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ SiO}_2$ — SiO_2 | e | 10.5 | 19.5 | 70.0 | 1359 |
| amortit — tritymit | | | | | |

| | | | | | |
|--|----|------|------|------|-------|
| $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - z \cdot 2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | e | 49.6 | 23.7 | 26.7 | 154.5 |
| gehlenit — kaledumorthosilikat | | | | | — |
| $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 - z \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | e | 19.3 | 39.3 | 41.4 | 154.7 |
| anorit — korund | | | | | |
| $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | e | 37.8 | 52.9 | 9.3 | 151.2 |
| gehlenit | | | | | |
| $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - z \cdot 3 \text{CaO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ | e | 35 | 50.8 | 14.2 | 155.2 |
| gehlenit | | | | | |
| $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 - 2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ | e | 30.2 | 36.8 | 33.0 | 138.5 |
| anorit — gehlenit | | | | | |
| $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - z \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | e | 45.7 | 13.2 | 41.1 | 131.6 |
| gehlenit — pseudowollastonit | | | | | |
| $\beta \cdot 2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - z \cdot 5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ | e | 51.3 | 41.8 | 6.9 | 135.0 |
| kaledumorthosilikat | | | | | |
| $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 - \beta \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$ | e | 10.2 | 9.4 | 18.5 | 61.9 |
| anorit — klinoenstatitt — tritynit | | | | | |
| $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 - \beta \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - 2 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ | r | 11.0 | 14.6 | 20.2 | 54.2 |
| anorit — klinoenstatitt — forsterit | | | | | |
| $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 (26 \text{ pct.}) + 2 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2 (74 \text{ pct.})$ | 1) | 41.1 | 10.9 | 9.7 | 138.8 |
| fast oplosning gehlenit — akermanitt | | | | | |

¹⁾ Likevegten bestaa mellem en fast oplosning av den givne sammensætning og en smelte av samme ved en minimumstemperatur (1388°), hvor likevegsdiagrammets solidus- og liquiduskurver berører hinanden (se fig. 4).

Litteraturfortegnelse.

- Nedenfor henvises til de vigtigste af de publikationer fra Det geotyske laboratorium, som omhandler ildfaste oksyder.
- C. N. Fenner, Die Stabilitätsbeziehungen der Kieselsäureminerallien. Zeitschr. anorg. Chem. 85, 133 (1914).
- Samme avhandling ogsaa trykt i Amer. Journ. Science (4), 36, 338 (1913).
- R. B. Sosman, The Physical Chemistry of Seger Cones. Transactions Amer. Ceramic Soc. 15, 482 (1913).
- Olaf Andersen & N. L. Bowen, Das binäre System Magnesiumoxyd-Silicium-2-oxyd. Zeitschr. anorg. Chem. 87, 283 (1914).
- Samme avhandling ogsaa trykt i Amer. Journ. Science (4) 37, 487 (1914).
- N. L. Bowen, The Ternary System: Diopside-Forsterite-Silicia. Amer. Journ. Science, (4), 38, 207 (1914).
- G. A. Rankin & F. E. Wright, Das ternäre System: Calciumoxyd-Aluminiumoksyd-Silicium-2-oxyd. Zeitschr. anorg. Chem. 92, 213, (1915).
- Samme avhandling ogsaa trykt i Amer. Journ. Science (4), 39, 1, (1915).
- Olaf Andersen, Das System: Anortit-Forsterit-Kieselsäure. Neues Jahrbuch Min. Geol. Beil. B. XL, 701 (1916).
- Samme avhandling ogsaa trykt i Amer. Journ. Science (4), 39, 407 (1915).
- G. A. Rankin & H. E. Merwin, The Ternary System: CaO—Al₂O₃—MgO. Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 568 (1916).
- R. B. Sosman & J. C. Hostetter, The oxides of iron, I. Solid solution in the system Fe₂O₃—Fe₃O₄. Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 807 (1916).
- J. C. Hostetter & R. B. Sosman, The dissociation of ferric oxide in air. Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1188 (1916).
- J. B. Ferguson & H. E. Merwin, The ternary System: CaO—MgO—SiO₂. Amer. Journ. Science, (4), 48, 81 (1919).
- R. B. Sosman, The common refractory oxides. Journ. Ind. Engin. Chem. 8, 985 (1916).
- Samme avhandling ogsaa trykt i Trans. Faraday Soc. Vol XII (1917).
- R. B. Sosman & H. E. Merwin, Preliminary report on the system Lime-Ferric Oxide. Journ. Washington Acad. Science, 6, 532 (1916).
- R. B. Sosman, Some problems of the oxides of iron. Journ. Washington Acad. Science, 7, 55 (1917).
- G. A. Rankin & H. E. Merwin, The ternary system MgO—Al₂O₃—SiO₂. Amer. Journ. Science, (4), 45, 301 (1918).
- J. B. Ferguson & H. E. Merwin, The melting points of Cristobalite and tridymite. Amer. Journ. Science, (4), 46, 417, (1918).
- J. B. Ferguson & A. F. Buddington, The binary system Åkermanite-Gehlenite. Amer. Journ. Science, (4), 50, 131 (1920).

Summary.

In the present paper an attempt is made to summarize briefly the most reliable results of recent high temperature investigations of refractory oxides. As practically all the exact work in this field is done at the Geophysical Laboratory of the Carnegie Institution the paper is in substance a brief review of those of the publications from the Geophysical Laboratory that deal particularly with refractory oxides and with systems having two, three, and partly four of these oxides as components.

Tables I (p. 41) and II (pp. 42—45) contain the properties of the pure oxides (I) and their compounds (II). The main columns of these tables are headed: Formula; Composition, weight percent (in table II only); Mineral name, physico-chemical denotation; Specific gravity; Crystal system; Refractive indices; Region of stability, C°; Melting point, C°.

Table III (pp. 46—51) contains the data fixing the invariant points of those of the composite systems which have been worked out in detail (excluding the melting points of the pure oxides and their stable compounds which are given in tables I and II). The four main columns of the table are headed: Crystallized phases in equilibrium with melt; Type of equilibrium, e = eutectic point, r = reaction point; The composition of the melt, weight per cent; Temperature, C°.

The plates I and II are reproduced after R. B. Sosman's paper on the common refractory oxides (see references p. 52) with some minor changes and additions made necessary by data published after the appearance of Sosman's paper.

The text of the paper explains the numerical data of the tables and the diagrams of the plates. In the introduction (»Indledning« pp. 5—7) it is pointed out how the technology of ceramics and especially refractories may benefit from the exact experimental work on the problems of physico-chemical petrology.

The section headed »Metoder« (pp. 7—11) gives a very brief outline of the methods employed in the study of high temperature equilibria. Under the main heading »Resultater« (pp. 11—39) all the examined systems of the 6 oxides SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 and FeO are described, brief remarks on the application of the scientific data to practical problems being included. The systems are described in the order of increasing complexity, and a few notes explaining the general phase rule principles of the diagrams are inserted. In the concluding paragraphs (pp. 39—40) the limitations of our present knowledge of high temperature equilibria is emphasized. It appears from the table p. 39 that of the 63 possible systems containing one or more of the 6 components listed, only 14 are fairly completely worked out, while 5 are partly studied and 44 practically unknown.

The list of references p. 52 contains a selection of the papers from the Geophysical Laboratory that may be consulted by those who want more detailed information than the present synopsis can give.

ALMINDELIGE ILDFASTE OKSYDER.

Oversigt over de mest karakteristiske konstanter for oksyderne og deres kemiske forbindelser.

(Etter Olaf Andersen, Ildfaste oksyders tøyskalske kemi, N. G. U. Nr. 101)

Tabel I. Oksyder

- 1) Omvandlingen ved 420° til en lav temperaturform er litt kjent.
 - 2) β -formen monotrop i forhold til α -formen.
 - 3) Usatilt smeltepunkt.
 - 4) Usatilt omvandlingspunkt mellom α - og β -tridymit.
 - 5) Usatilt omvandlingspunkt mellom α - og β -kristoballit.
 - 6) Magnetiske omvandringer ved $\pm 40^\circ$ og 67.8° .
 - 7) Ved ophøring til høiere temperaturer avgir hematit sunnstof og gaar gradvis over til magnetit.

卷之三

| Formel | Sammenstilling vegts pct. | | | | Mineralnavn Fysisk- kjemisk betegnelse | Brynings- indices Na—lys | Stabilitets- område C° | Smeltepunkt C° |
|---|------------------------------|------|--|---|---|--------------------------------|--------------------------------|---|
| | CaO | MgO | O _{Al₂O₃} | SiO ₂ | | | | |
| Al ₂ O ₃ · SiO ₂ | | | 62,9 | 37,1 | Sillimanit Glas | 3,24 | rombisk | $\alpha = 1.638$, $\beta = 1.624$, $\gamma = 1.653$ |
| MgO · Al ₂ O ₃ | 28,4 | 71,6 | | | Spinel | 3,5 | regular | $n = 1.723$ |
| 2 MgO · SiO ₂ | 57,2 | | 42,8 | | Forsterit | 3,216 | rombisk | $\alpha = 1.635$, $\beta = 1.651$, $\gamma = 1.670$ |
| MgO · SiO ₂ | 40,1 | 59,9 | | | Klinoenstatit Enstatitt α -MgO · SiO ₂ β -MgO · SiO ₂ Kupferit γ -MgO · SiO ₂ | 3,192 | monoklin | $\alpha = 1.645$, $\beta = 1.647$, $\gamma = 1.655$ |
| 3 CaO · Al ₂ O ₃ | 62,2 | 37,8 | | | | 2,981 | monoklin? | $\alpha = 1.643$, $\beta = 1.655$, $\gamma = 1.663$ |
| 5 CaO · 3 Al ₂ O ₃ | 47,8 | | 52,2 | | α -5 CaO · 3 Al ₂ O ₃ α -5 CaO · 3 Al ₂ O ₃ | 2,828 | reguler rombisk? | $n = 1.608$ |
| CaO · Al ₂ O ₃ | 35,4 | | 64,6 | | | 3,05 | tetragonal? rombisk? | $\alpha = 1.687$ |
| 3 CaO · 5 Al ₂ O ₃ | 24,8 | | 75,2 | | α -3 CaO · 5 Al ₂ O ₃ | 2,981 | monoklin? | $n = 1.662$ |
| 3 CaO · SiO ₂ | 73,6 | | 26,4 | | | | monoklin? | $\alpha = 1.617$, $\beta = 1.652$ |
| 2 CaO · SiO ₂ | 65,0 | | 35,0 | | α -2 CaO · SiO ₂ β -2 CaO · SiO ₂ γ -2 CaO · SiO ₂ | 3,27 | monoklin | $\alpha = 1.715$, $\beta = 1.720$, $\gamma = 1.737$ |
| 3 CaO · 2 SiO ₂ | 58,2 | | 41,8 | | | 2,97 | monoklin | $\alpha = 1.717$, $\beta = 1.735$, $\gamma = 1.750$ |
| CaO · SiO ₂ | 48,2 | | 51,8 | | Pseudowollastonit z-CaO · SiO ₂ Wollastonit β -CaO · SiO ₂ | 2,912 | rombisk? | $\alpha = 1.641$ |
| 2 CaO · Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂ | 20,1 | | 36,6 | 43,3 | Anortit Glas | 2,915 | pseudohexagonal (monoklin?) | $\gamma = 1.654$ |
| 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ | 40,8 | | 37,2 | 22,0 | Gehlenit Glas | 2,904 | monoklin | $\alpha = 1.610$ |
| 3 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ | 50,9 | | 30,9 | 18,2 | | | | $\gamma = 1.654$ |
| 2 CaO · MgO · 2 SiO ₂ | 41,2 | 14,7 | 44,1 | | $\bar{\Lambda}$ -kermanit Glas | 2,944 | tetragonal | $\alpha = 1.631$ |
| CaO · MgO · 2 SiO ₄ | 25,8 | 18,6 | 53,6 | | Diopsid Glas | 3,275 | monoklin | $\alpha = 1.664$, $\beta = 1.671$, $\gamma = 1.694$ |
| CaO · MgO · SiO ₂ | 35,9 | 25,6 | 38,5 | | Monticellit? | 3,1 | rombisk | $\alpha = 1.639$, $\beta = 1.646$, $\gamma = 1.653$ |
| 5 CaO · 2 MgO · 6 SiO ₂ | 38,9 | 11,1 | 50,0 | | | | rombisk? | $\alpha = 1.621$, $\beta = 1.627$, $\gamma = 1.635$ |
| 2 MgO · 2 Al ₂ O ₃ · 5 SiO ₂ | 13,7 | 34,6 | 51,7 | α -2 MgO · 2 Al ₂ O ₃ · 5 SiO ₂ | Koridertit? | 2,6 | rombisk (hexagonal) | $\alpha = 1.519$ — 1.524 , $\beta = 1.526$, $\gamma = 1.522$ |
| CaO · FeO | | | | | | | | $n = 1.535$ — 1.560 |
| FeO · Fe ₂ O ₃ | | 31,0 | 69,0 | — | Magnetit | 5,2 | reguler | $n = 2.429$ |
| 2 CaO · Fe ₂ O ₃ | 41,2 | | 58,8 | | | | (toaksig) | $\alpha = 2.25$ |
| CaO · Fe ₂ O ₃ | 25,9 | | 74,1 | | | | (enaksig) | $\alpha = 2.58$, $\beta = 2.43$ |

- 1) Inkongruent smelting.

2) Monotrop i forhold til $\beta\text{-MgO}\cdot\text{SiO}_2$.

3) Monotrop i forhold til $\alpha\text{-CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$.

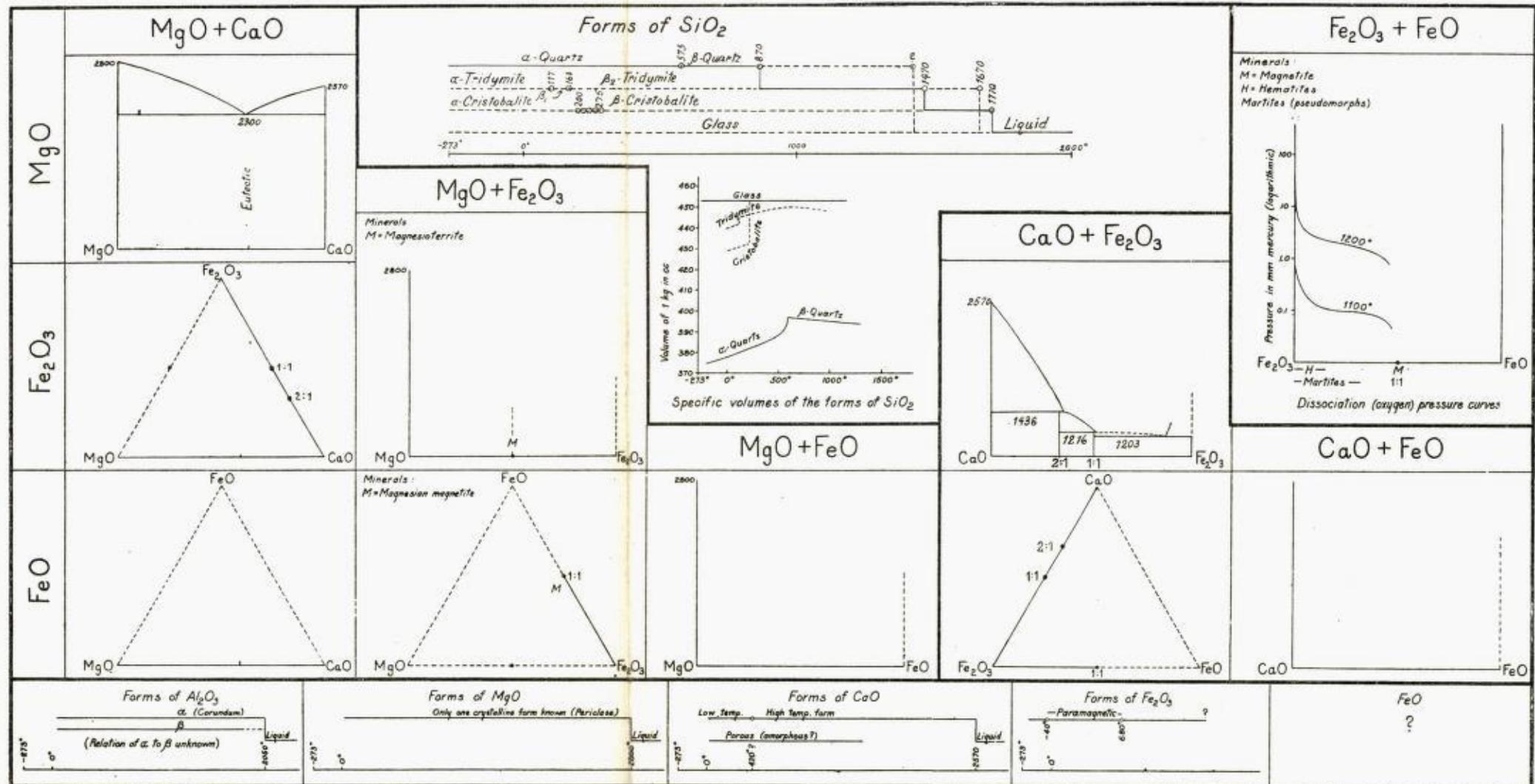
4) Monotrop i forhold til $\alpha\text{-CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$.

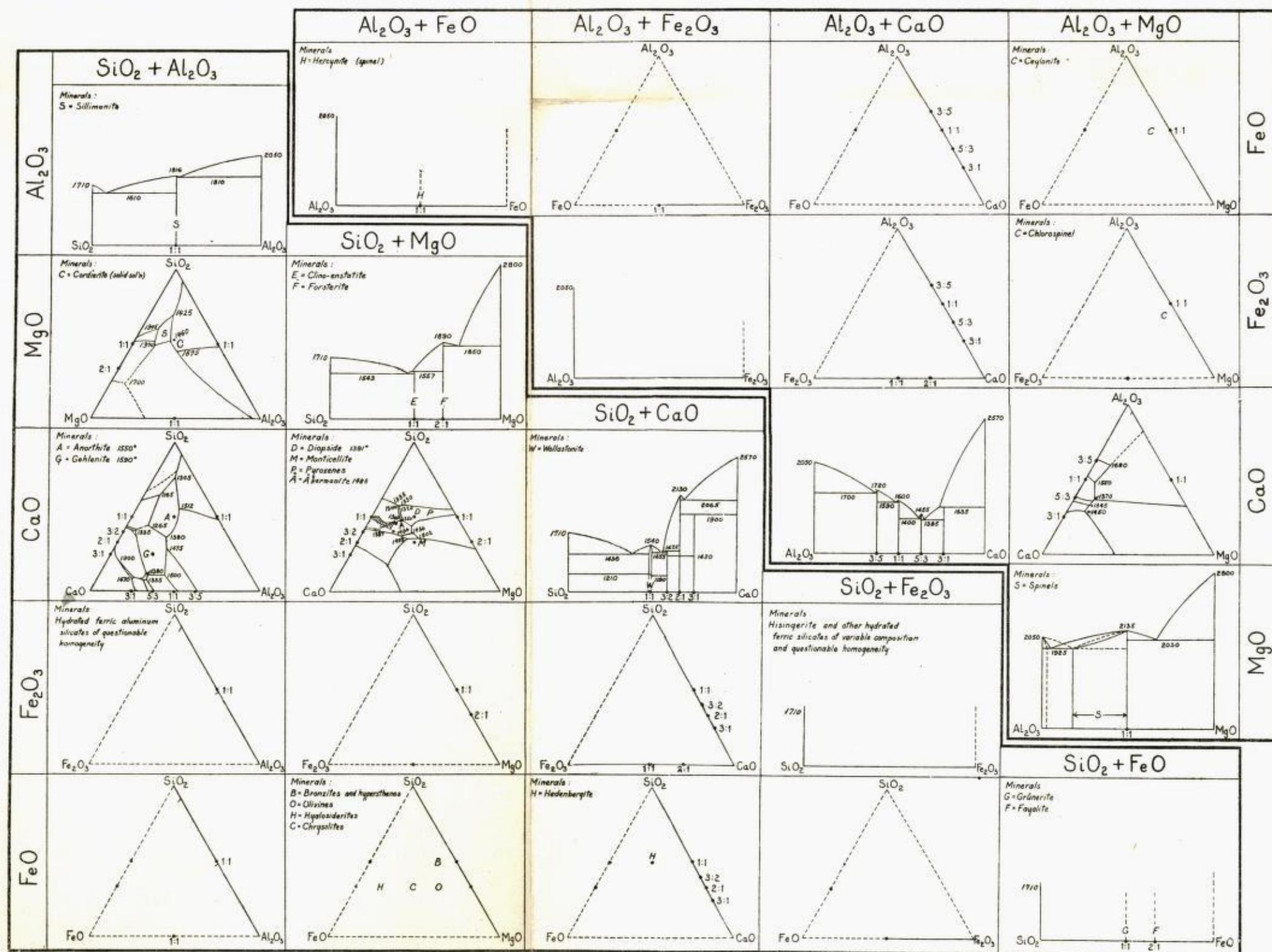
5) Spaltes ved ophætning til 1900° uten smelting i $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ og $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_5$.

6) Spaltes ved ophætning til 1355° uten smelting i $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ og $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_5$.

7) Danner faste oplosninger med varierende sammensætninger, stabilitetsområder og fysikalske egenskaber.

8) Monotrop i forhold til $\alpha\text{-MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$.





ALMINDELIGE ILDFASTE OKSYDER.

Oversigt over blandingssystemernes kjendte, invariante punkter (\circ : temperaturer og sammensætninger som karakteriserer smeltninger og omvandlinger i blandingerne).

(Etter Olaf Andersen, Ildfaste oksyders fysikalske kemi, N. G. U. Nr. 10)

Tabel III. Invariante punkter

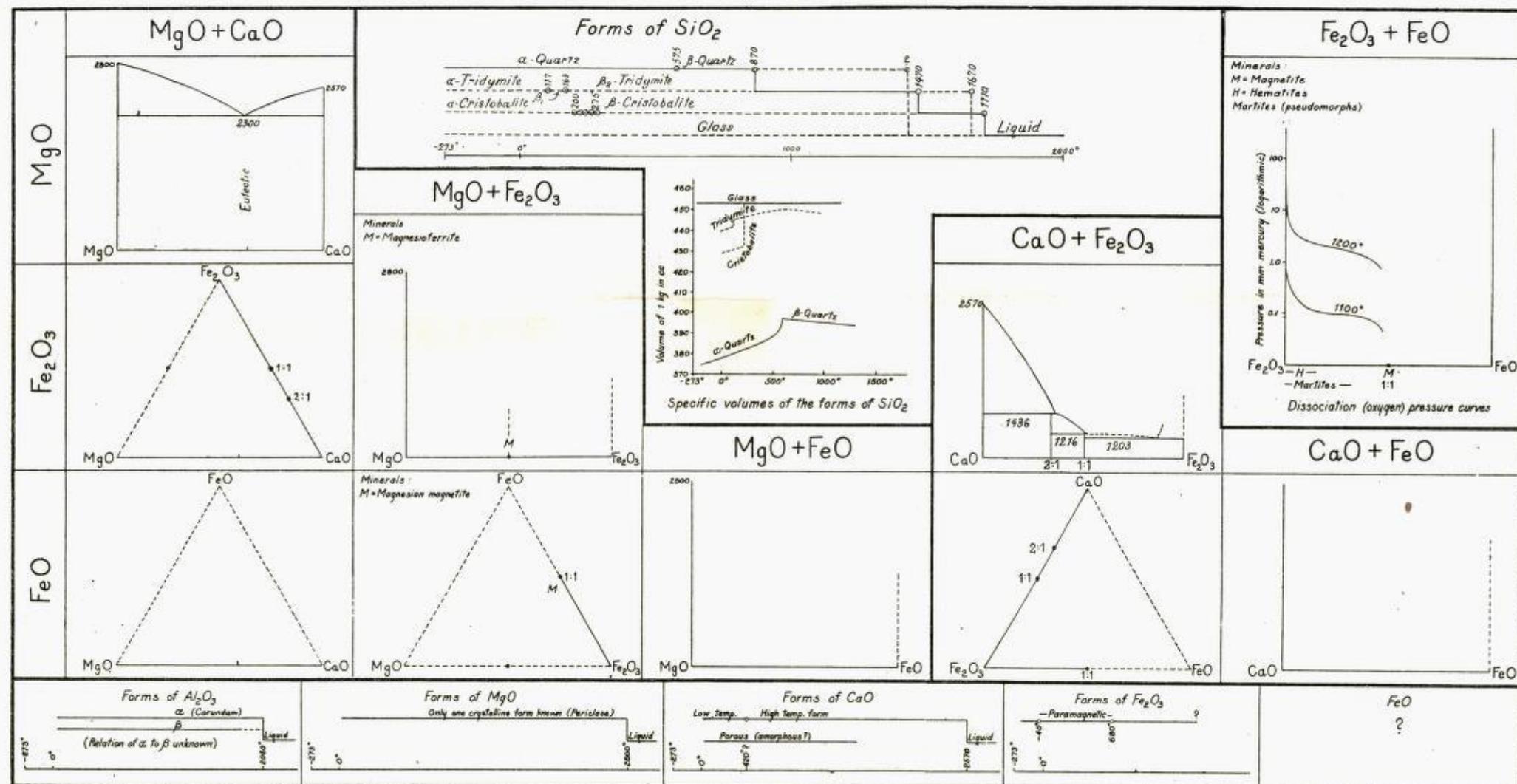
| | | | | | | | | | | | | |
|--|----|--------|-------|------|--------|------|--|----|------|------|------|------|
| kalciumoxyd — periklas | r | 51.5 | 6.2 | 43.3 | | 1450 | 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ — β -2 CaO · SiO ₂ — CaO · Al ₂ O ₃ gehlenit — kalciummorthosilikat | r | 48.3 | 42.0 | 9.7 | 1380 |
| MgO — 3 CaO · Al ₂ O ₃ — α -5 CaO · 3 Al ₂ O ₃ | e | 46 | 6.3 | 47.7 | | 1345 | 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ — 3 CaO · 2 SiO ₂ — β -2 CaO · SiO ₂ gehlenit — kalciummorthosilikat | r | 48.2 | 11.9 | 39.9 | 1335 |
| periklas | | | | | | | α -3 CaO · 5 Al ₂ O ₃ — 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ — α -Al ₂ O ₃ gehlenit — korund | r | 31.2 | 44.5 | 24.3 | 1475 |
| MgO — MgO · Al ₂ O ₃ — CaO · Al ₂ O ₃ | r | 40.7 | 6.9 | 52.4 | | 1370 | 3 CaO · SiO ₂ — 3 CaO · Al ₂ O ₃ — α -2 CaO · SiO ₂ kalciummorthosilikat | r | 58.3 | 33.0 | 8.7 | 1455 |
| periklas — spinel | | | | | | | α -CaO — 3 CaO · SiO ₂ — 3 CaO · Al ₂ O ₃ kalciumoksyd — trikalciumsilikat | r | 59.7 | 32.8 | 7.5 | 1470 |
| MgO · Al ₂ O ₃ — CaO · Al ₂ O ₃ — α -3 CaO · 5 Al ₂ O ₃ | r | 33.3 | 3.5 | 63.2 | | 1550 | α -CaO — α -2 CaO · SiO ₂ — 3 CaO · SiO ₂ kalciumoksyd — kalciummorthosilikat — trikalciumsilikat | r | 68.4 | 9.2 | 22.4 | 1900 |
| spinel | | | | | | | CaO · Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂ — α -CaO · SiO ₂ anortit — pseudowollastonit | e | 34.1 | 18.6 | 47.3 | 1299 |
| MgO · Al ₂ O ₃ — α -3 CaO · 5 Al ₂ O ₃ — α -Al ₂ O ₃ | r | 21 | 5 | 74 | | 1680 | CaO · Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂ — SiO ₂ anortit — tridymit | e | 10.5 | 19.5 | 70.0 | 1359 |
| spinel — korund | | | | | | | 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ — α -2 CaO · SiO ₂ gehlenit — kalciummorthosilikat | e | 49.6 | 23.7 | 26.7 | 1545 |
| β -MgO · SiO ₂ — SiO ₂ — α -2 MgO · 2 Al ₂ O ₃ · 5 SiO ₂ | e | 20.3 | 18.3 | 61.4 | 1345 | | CaO · Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂ — α -Al ₂ O ₃ anortit — korund | e | 19.3 | 39.3 | 41.4 | 1547 |
| klinoenstatit — tridymit — kordierit (fast oplosn.) | | | | | | | 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ — CaO · Al ₂ O ₃ gehlenit | e | 37.8 | 52.9 | 9.3 | 1512 |
| SiO ₂ — α -2 MgO · 2 Al ₂ O ₃ · 5 SiO ₂ — Al ₂ O ₃ · SiO ₂ | r | 10 | 23.5 | 66.5 | 1425 | | 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ — α -3 CaO · 5 Al ₂ O ₃ gehlenit | e | 35 | 50.8 | 14.2 | 1552 |
| tridymit — kordierit (fast opl.) — sillimanit | | | | | | | CaO · Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂ — 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ anortit — gehlenit | e | 30.2 | 36.8 | 33.0 | 1385 |
| α -2 MgO · 2 Al ₂ O ₃ · 5 SiO ₂ — Al ₂ O ₃ · SiO ₂ — MgO · Al ₂ O ₃ | r | 16.1 | 34.8 | 49.1 | 1460 | | 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ — α -CaO · SiO ₂ gehlenit — pseudowollastonit | e | 45.7 | 13.2 | 41.1 | 1316 |
| kordierit (fast oplosn.) — sillimanit — spinel | | | | | | | β -2 CaO · SiO ₂ — α -5 CaO · 3 Al ₂ O ₃ kalciummorthosilikat | e | 51.3 | 41.8 | 6.9 | 1350 |
| MgO · Al ₂ O ₃ — α -MgO · 2 Al ₂ O ₃ · 5 SiO ₂ — 2 MgO · SiO ₂ | r | 25.7 | 22.8 | 51.5 | 1370 | | CaO · Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂ — β -MgO · SiO ₂ — SiO ₂ | e | 10.2 | 9.4 | 18.5 | 1222 |
| spinel — kordierit (fast oplosn.) — forsterit | | | | | | | anortit — klinoenstatit — tridymit | e | 11.0 | 14.6 | 20.2 | 1260 |
| 2 MgO · SiO ₂ — β -MgO · SiO ₂ — α -2 MgO · 2 Al ₂ O ₃ · 5 SiO ₂ | e? | 25 | 21 | 54 | 1360 | | CaO · Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂ — β -MgO · SiO ₂ — 2 MgO · SiO ₂ | e | 41.1 | 10.9 | 9.7 | 1388 |
| forsterit — klinoenstatit — kordierit (fast oplosn.) | | | | | | | anortit — klinoenstatit — forsterit | i) | 41.1 | 10.9 | 9.7 | 1388 |
| 2 MgO · SiO ₂ — MgO — MgO · Al ₂ O ₃ | e | 56 | 16 | 28 | 1700 | | 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ (26 pct.) + 2 CaO · MgO · 2 SiO ₂ (74 pct.) fast oplosning gehlenit — α -akermanit | i) | | | | |
| forsterit — periklas — spinel | | | | | | | | | | | | |
| α -Al ₂ O ₃ — MgO · Al ₂ O ₃ — Al ₂ O ₃ · SiO ₂ | r | 15.2 | 42 | 42.8 | 1575 | | | | | | | |
| korund — spinel — sillimanit | | | | | | | | | | | | |
| SiO ₂ — CaO · MgO · 2 SiO ₂ — 5 CaO · 2 MgO · 6 SiO ₂ | e | 30.6 | 8 | 61.4 | 1820 | | | | | | | |
| tridymit — diopsid — (fast oplesn.) | | | | | | | | | | | | |
| SiO ₂ — β -CaO · SiO ₂ — 5 CaO · 2 MgO · 6 SiO ₂ | r | ca. 31 | ca. 8 | | ca. 61 | 1330 | | | | | | |
| tridymit — wollastonit (fast oplesn.) — (fast oplesn.) | | | | | | | | | | | | |
| SiO ₂ — α -CaO · SiO ₂ — β -CaO · SiO ₂ | r | 31.3 | 7.2 | 61.5 | 1335 | | | | | | | |
| tridymit — pseudowollastonit — wollastonit (fast oplesn.) | | | | | | | | | | | | |
| α -CaO · SiO ₂ — β -CaO · SiO ₂ — 5 CaO · 2 MgO · 6 SiO ₂ | r | 31.4 | 7.6 | 61 | 1340 | | | | | | | |
| pseudowollastonit — wollastonit (fast oplesn.) — (fast oplesn.) | | | | | | | | | | | | |
| α -CaO · SiO ₂ — 5 CaO · 2 MgO · 6 SiO ₂ — 2 CaO · MgO · 2 SiO ₂ | r | 36.7 | 12.3 | 51 | 1365 | | | | | | | |
| pseudowollastonit — α -akermanit | | | | | | | | | | | | |
| 5 CaO · 2 MgO · 6 SiO ₂ — CaO · MgO · 2 SiO ₂ — 2 CaO · MgO · 2 SiO ₂ | e | 36 | 12.6 | 51.4 | 1350 | | | | | | | |
| fast oplesn. — diopsid — α -akermanit | | | | | | | | | | | | |
| 2 CaO · MgO · 2 SiO ₂ — 2 MgO · SiO ₂ — MgO · CaO · 2 SiO ₂ | e | 29.8 | 20.2 | 50 | 1357 | | | | | | | |
| α -akermanit — forsterit — diopsid | | | | | | | | | | | | |

1) Likevegten består mellem en fast oplosning av den givne sammensætning og en smelte av samme sammensætning ved en minimumstemperatur (1388°), hvor likevegtsdiagrammets solidus- og liquiduskurver berører hinanden.

ALMINDELIGE ILDFASTE OKSYDER.

Likevegtsdiagrammer for en-, to- og trekomponentsystemerne.

(Etter Olaf Andersen, Ildfaste oksyders fysikalske kemi, N. G. U. Nr. 101. Reproducert med endel forandringer etter R. B. Sosman, Journ. Ind. Engin. Chem., 8, 1916).



| Al ₂ O ₃ + FeO | Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ + CaO | Al ₂ O ₃ + MgO |
|--------------------------------------|---|--------------------------------------|--|
| Minerals: H = Hematite (spinel) | Al ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Minerals: C = Ceylonite Al ₂ O ₃ |

SiO₂ + Al₂O₃

