

広島大学学術情報リポジトリ
Hiroshima University Institutional Repository

Title	Synthetische Untersuchungen von Mineralien Nr. 2. Über die Einwirkung von Natriumwolframat auf Calciumkarbonat
Author(s)	UMEGAKI, Yoshiharu; KASHIWAGI, Hideharu; HABARA, Toshiyuki
Citation	Journal of science of the Hiroshima University. Ser. C, Geology , 1 (4) : 79 - 84
Issue Date	1954-08-30
DOI	
Self DOI	10.15027/52964
URL	https://ir.lib.hiroshima-u.ac.jp/00052964
Right	
Relation	



**Synthetische Untersuchungen von Mineralien Nr. 2.
Über die Einwirkung von Natriumwolframat
auf Calciumkarbonat**

Von

Yoshiharu UMEGAKI, Hideharu KASHIWAGI und Toshiyuki HABARA

Einleitung

Die Möglichkeit der Herstellung von einigen Mineralien z. B. Zinnober, Antimonglanz usw. bei tiefer Temperatur war früher von UMEGAKI bekannt gemacht worden und im Gegensatz dazu ist diesmal ein Versuch über die bei hoher Temperatur verlaufenden Reaktionen thermoanalytisch ausgeführt worden.

Nun scheint es zweifelfrei dass mehrere Mengen der wolframführenden Mineralien als Erzgänge sowie als Kontakterzlagerstätten entweder pegmatitisch oder pneumatolytisch sich kristallisieren möchten, wenn gleich Scheelit allein auch in einigen tieftemperatur-hydrothermalen Quarzgängen gekonzipiert werden könnte. Im meisten Fällen ist besonders zu beachten dass das natürliche Bestehen von Scheelit etwa genetisch von Kalkstein bzw. den calciumhaltenden Gesteinen abhängen möchte. Vermaas (1953) berichtet über einen synthetischen Versuch von demselben durch die Reaktion vom geschmolzenen Chlorcalcium mit Natriumwolframat, aber gibt es eine Frage, ob diese Umstände in Natur vorkommen könnten oder nicht.

Also ist eine thermische Untersuchung in Bezug auf das aus Calciumkarbonat und wasserhaltendem Natriumwolframat bestande System beim atmosphären Druck durchgeführt worden. Dabei sind die zwischen denselben Salzen mit Temperatursteigerung aufgetretenden Gleichgewichte durch Analysieren der D. T. A.-Diagramme deutlich gemacht worden, während die einzelne der aus verschiedenen Quantitäten beider Endkomponente dargestellten Reaktionsprodukte sowohl mittels ‚Minerallicht‘ als röntgenographisch bestimmt worden ist.

Experimentaler Teil

1. *Versuch beim Erhitzen*

Zum schnereren Erfassen des von zuerwartenden Reaktionen abhängenden Begriffes ist gewöhnliches thermoanalytische Verfahren gebräucht

worden.

Im jeden Experiment sind ca. 19 g von den bis 120 Masche gepulverisierten, im verschiedenen Verhältnis miteinander gemischten Gemenge von dem für Gasentwicklungsmittel benutzbaren, reineren Marmor und Natriumwolframat zusammen mit ca. 10 g von Pulver des Alundams als neutralen Körper in jedem Tammanische Tiegel geliefert worden. Die Temperatur des die oben genannten Proben und Thermoelemente hineinsteckten, elektrischen Ofens ist immer je 10° C/M in gestiegen worden. Schematisch weist Fig. 1 alle der gewonnenen Resultate auf.

Beim reinen Salz ist die oberhalb der Temperatur von ca. 500° C zubeginnende Dissoziation des Calciumkarbonates auf die Erhitzungskurve nicht merklich, aber nach und nach vermehrt und zuletzt plötzlich bei ca. 900° C in die einen endothermischen Punkt entsprechenden Spitze anlangt.

Gegenseitig gibt es die beträchtlich minimalen Vertiefungen von viererlei Art auf die Kurve für reines Natriumwolframat: d. h. muss die erste eine Beziehung auf Entfliehen des bimolekulären Kristallwassers aus demselben Salz; die zweite bei ca. 560° C (564° C nach Boeke) beruht auf die Übergang der Modifikation von δ nach γ ; schwächerer endothermischen Reaktion zufolge ist die der Umwandlung von γ nach β entsprechende dritte beinahe immer unklar und bei ca. 700° C (692° C nach Mellor) zeigt die vierte den Schmelzpunkt der β -Modifikation.

Wird CaCO_3 mit $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im allen Verhältnis gemischt und langsam gehitzt, so findet statt auf jede Kurve die endothermischen Spitzen von fünferlei Art, wovon nur eine ausser den in Bezug auf jede reine Salz nachgewiesenen ausserordentlich eigentümlich und also am sichersten bedeutsam sei. Welchem Stoff diese entsprechen könnte wird keineswegs einleuchtend allein durch Auslegung der Erhitzungskurven, jedoch ist es klar oder festgesetzt nur dass ein Reaktionsprodukt aus beiden von neuem hervorgebracht worden sei, obschon Schmelzpunkte von den betreffenden Systemen je nach Verhältnis der Mengen von Komponenten notwendigerweise verschieben mögen. Je mehr die Menge des Natriumwolframates ist, um desto tiefer und breiter kommt sich solche charakteristische Spitze zum Vorschein, während Zufügung von 50 ~ 60 % die merklichste Erfolg beweist. Falls die je nach der Temperatur und dem Verhältnis der Mengen von Komponenten angenommenen Änderungen der Schmelzpunkte verfolgt worden sind, so kann man ein deutliches Eutektikum zwischen Reaktionsprodukte und reinem Natriumwolframat erhalten, wenngleich dennoch das andere am Seite von Calciumkarbonat schwer zu beobachten ist. Dieser Zusammenhang wird

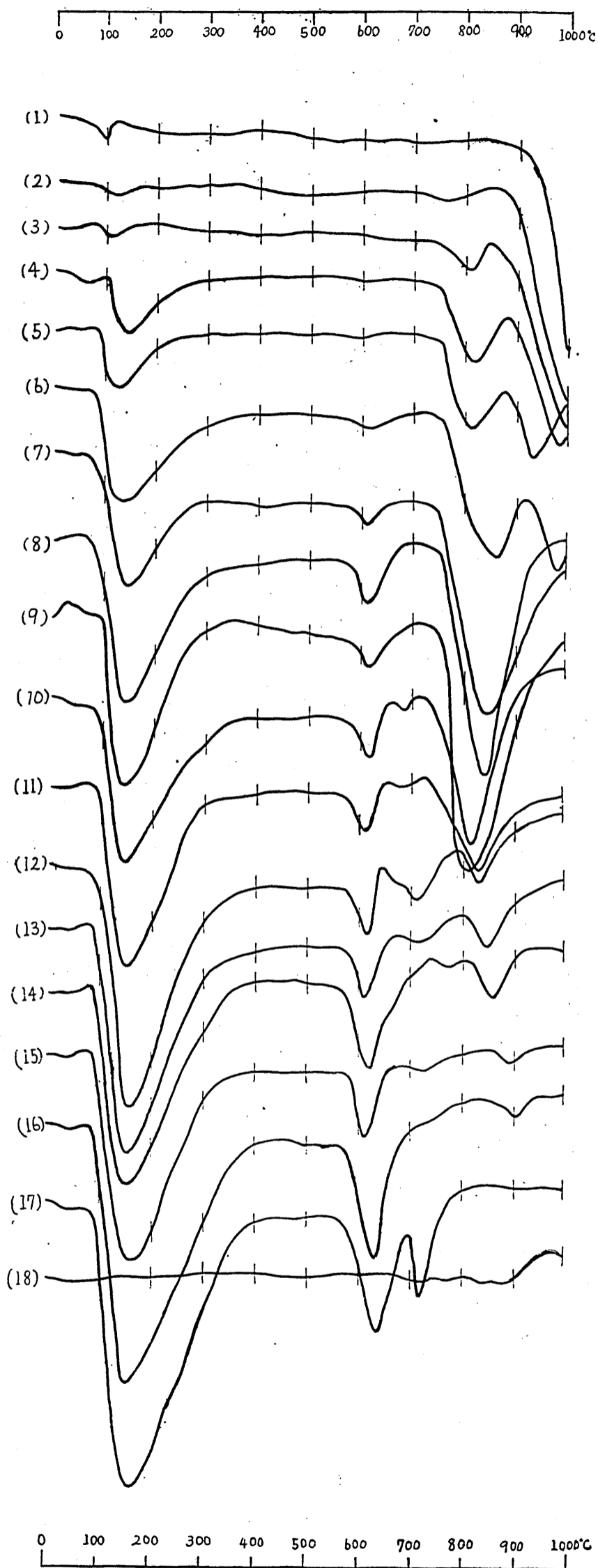


Fig. 1.

- | | | |
|--|--|--|
| (1) Ca CO_3 | (2) 10% $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | (3) 20% $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| (4) 30% $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | (5) 35% " | (6) 40% " |
| (7) 45% " | (8) 50% " | (9) 55% " |
| (10) 60% " | (11) 65% " | (12) 70% " |
| (13) 75% " | (14) 80% " | (15) 85% " |
| (16) 90% " | (17) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | (18) Natürlicher Scheelit |

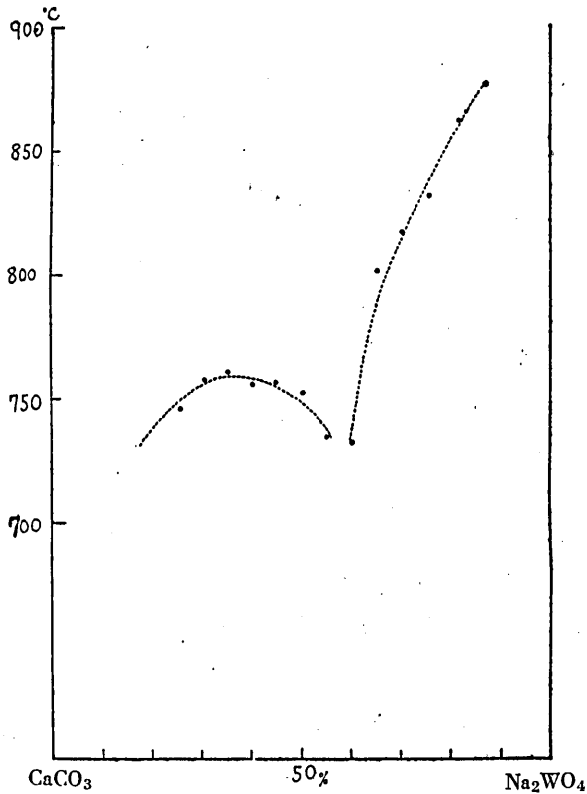


Fig. 2.

in Fig. 2 offenbar ausge-
drückt, wobei Natriumwolframat
wasserfrei ist.

2. Versuch mittels 'Minerallicht'

Nach der spontanen Abkühlung ist das Backprobe aus Ofen herausgenommen, nicht genau gepuiversiert und ferner an das in Vereinigten Staaten von Nord-Amerika verfertigte, Minerallicht' ausgesetzt worden. Dadurch ist die mit derselben von natürlichem Scheelilit vergleichbare Fluorescenz beim eutektischen Gemisch durch Zufügen von 70- bis 90-prozentischem Wolframat merklich empfunden worden. Obzwar dieselbe auch im Falle für geringere Menge von dem letzteren Salz gelten müsste, scheint es dabei wegen des schwachen

Herauskommens sehr schwierig aber sicherlich zu erkennen.

Da die oben erwähnte Erscheinung bei beiden reinen Endkomponenten niemals sich erscheinen kann, muss solche nützlich als Merkmal für Bildung von neuen Reaktionsprodukten, die aber als einige von Wolframatmineralien noch nicht festgesetzt worden.

3. Versuch mit Röntgenaufnahmen

Zur Bestimmung der synthetischen Verbindungen sind einige Debye-Scherrerschen Ringe in Vergleichung von Reaktionsprodukten mit natürlichem Scheelit (aus Kuga-Bergwerk in Yamaguchi Präf.) sorgfältig nachgeforscht worden, wenn die durch den elektrischen Strom von 38 kV, 20 mA gewachsene Cu K_α-Strahlen (mit wenigster Menge von Cu K_β) im Verlauf von ca. 2 Stunden gebraucht worden sind.

Nach röntgenographischer Prüfung nicht auf jede Zusammensetzung von beiden Salzen aber auf den Gemisch mit 50-, 65- und 80-prozentischem Natriumwolframat erfolgt es dass einige Ringe im Modell für den letzt-

eren einen schönen Akkord mit denselben für das natürliche Mineral beweist (vgl. Tabelle 1 und Pl. 1-8). Obgleich beim Scheelit $a_0 = 5.24\text{\AA}$ und $c_0 = 11.38\text{\AA}$ ist und die Gitterstruktur von demselben schon ausführlich analysiert worden war (nach Wyckoff), und auch dass 2θ d. h. Doppelte von Diffraktionswinkel der X-Strahlen bei Mischung weniger Menge des anderen Stoffes in Reagenz sehr leicht verschieben mag gleichzeitig deutlich gemacht worden war (nach Vermaas). Berücksichtigt auf diese Umstände ist die Reinheit von Marmor und Natriumwolframat spektroskopisch geprüft worden und darin sind nennenswerte Mengen von anderen Hinzutreten gefunden worden (vgl. Pl. 9).

Erörterung

Behält man im Auge dass die Frage, ob das Bestehen von dem schon bei $700^\circ \sim 800^\circ \text{C}$ leicht schmelzbaren Chlorcalcium im Erstarrungsverlauf der sogenannte magmatische Lösung erlaubt werden könnte oder nicht, niemals sicherlich erklärt worden war, so scheint es dass solcher Begriff, trotz dem Vermaassche Versuch über Synthese von Scheelit, allein vom Standpunkt der Erzlagerstättenlehre beinahe nicht bedeutungsschwer ist. Also ist Calciumkarbonat an Stelle des Chlorides für Experimente bei dieser Untersuchung vergesorgt worden, da dies nicht nur auf den bereits erwähnten Grund sondern auch auf die Erwägung über die Reagierbarkeit von irgend einer magmatischen Lösung mit früher befunden, festen Körpern, z. B. Kalkstein, Marmor, Dolomit usw. oder verschiedenen Mineralien beruht. In Beziehung auf diese Hinsicht zeigt diesmaler Versuch den speziell bedeutsamen Fall von der mit Schmelz (Wolframat) reagierbaren, festen Phase (Karbonat) an, weil das letztere zuletzt bei ca. 900°C dissoziiierbar (unter Entwicklung des Kohlensäuregases und zerfälllich in das bei 2570°C schmelzbare Calciumoxyd) aber unterhalb dieser Temperatur keineswegs schmelzbar ist, während der Schmelzpunkt des Wolframates dagegen ca. 700°C ist. Dennoch muss es natürlich schwer aber wichtig, woweit der Wolframat schmelz im festen Karbonat eindringen kann zu entscheiden.

Ferner gibt es noch eine Schwierigkeit in der Entscheidung, ob das synthetisierte Produkt mit natürlichem Mineral vollkommen vereinigen möchte. Trotz entweder Erhitzungskurven oder Versuche mittels ‚Mineralicht‘ die mit Scheelit vergleichbaren Gestalten ersichtlich zeigen an, kann man doch wegen der geringeren Reaktionsprodukte am Seite von wenigeren Zufügmengungen des Natriumwolframates das erzuwartende Resultat nur auf Röntgenaufnahmen nicht immer erhalten. Andererseits, auch

dem Einfluss von den im System hineingedrungenen anderen Stoffen auf Kristallgitter von synthetisierten Mineralien oder geringeren röntgenographischen Versuchen zufolge muss es erfolgen dass bessere Vereinigung nicht auf jede Fälle gefunden ist. Aber, im wenigstens, ist die Vollendung der Synthese von Scheelit bei gewöhnlichen Bedingungen, obzwar die Mengen von demselben geringer ist, eine gewisse Tatsache, und überdies hat die von einer von genetischen Ursachen der Erzlagerstätten abhängende, wichtige Bedeutung.

Zusammenfassung

1. Durch Inspektion der D.T.A.-Kurven war die Reagierbarkeit von Natriumwolframat mit Calciumkarbonat sicherlich übergezeugt.
2. Mit dem Einfall von ‚Mineralicht‘ auf die Reaktionsprodukte war die aus denselben herausgekommene Fluorescenz vortrefflich erkennbar.
3. Getrennt von Rücksicht auf die Mengen waren einige von Reaktionsprodukten teils mit natürlichem Scheelit röntgenographisch vergleichbar.
4. Es hinausläuft dass die Möglichkeit von Synthesieren des scheelit-ähnlichen Kristall durch neues Verfahren vom Standpunkt anders als frühere Hypothese im Feld von Erzlagerstättenlehre eine wichtige Rolle spielen wird.

Literaturen

- UMECAKI Y., Studies on quicksilver deposits, usw., Jour. Sci. Hiroshima Univ., Ser. C, Vol. 1, No. 2, 1952.
- KERR P. F., Tungsten mineralization at Oreana, Nev., Econ. Geol. Vol. 33, pp. 390-425, 1938.
- ISHIBASHI M., Studies on the tungsten minerals and their genesis from Japan and Korea, Hokkaido Univ. Ser. IV, Vol. VII pp. 261, 1950.
- KASHIWAGI H., Geologie und Scheelitlagerstätten in der Nähe von Kuwane-mura, Kuga-gun, Yamaguchi Präf. (in Japan.), Jour. Sci., Hiroshima Univ., Ser. C, No. 3, 1953.
- ZERFOSS S., Johnson L. R. and Imber O., Single crystal growth of scheelite, Phys. Rev., Vol. 75, pp. 320, 1949.
- HEYSTEK H., Differential thermal analysis of gangue minerals in chrome ores, Ceramic. Bul., Vol. 31, pp. 133-138, 1952.
- WEYL W. A., Synthetic minerals, Econ. Geol., Vol. 48, pp. 288-305, 1953.
- MELLOR J. M., A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, Vol. III; XI.
- VERMAAS F. H. S., South African scheelite and an x-ray method for determining members of the scheelite-powellite series, Amer. Min., Vol. 37, pp. 719-735, 1953.
- WYCKOFF R. W. G., Crystal structures, Vol. II, chap. VIII, text p. 6; table p. 13, 1951.

Tabelle I. $\left(d_{(hkl)} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \text{ \AA}\right)$

1. Natürlicher Schcelit	2. Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O 80%	3. Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O 65%	4. Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O 50%	5. Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O 100%	6. Erh. Na ₂ WO ₄ 100%	7. CaCO ₃ (Kalkstein) 100%	8. Erh. CaCO ₃ 100%
	6.85			6.85	6.85		((5.05))
4.74	4.70 (4.20)	(4.67) (3.99)	(4.67) (3.99)		4.20 4.20		
				(3.60)	(3.60)	((3.85))	
				(3.16)	(3.16)	(3.37)	(3.37)
3.09	3.09	(3.09)	(3.09)			3.04	3.04
				(2.98)	(2.98)		
((2.82))	(2.82)	2.82	2.82				
				2.67	2.67		(2.63)
(2.29)	((2.29))					(2.50)	(2.50)
				2.18	2.18	2.29	2.29
(2.00)	(2.00)	2.00	2.00			2.10	2.10
1.93	(1.93)	((1.92))	((1.91))	2.03	2.03		
				1.89	1.89	1.92	1.92
((1.77))	((1.77))	(1.79)	1.79			1.88	1.88
(1.68)	(1.68)	((1.68))	((1.68))	1.68	1.68		
(1.59)	1.59	1.61	1.61			1.61	(1.61)
						(1.53)	(1.53)
((1.44))	((1.44))	(1.42)	(1.42)	((1.43))	((1.43))	(1.44)	(1.44)
				((1.36))	((1.36))		
1.25	1.25	1.27	1.27	(1.27)	(1.27)		
1.09	(1.09)						

Bemerkung: Nummern von Proben sind denselben von Röntgenographien entsprechend. (vgl. pl. 1-8)

- 4.74 usw....stärker
- (4.20) usw....schwächer
- ((3.85)) usw....sehr schwächer

Pl. 1.



Pl. 2.



Pl. 3.



Pl. 4.



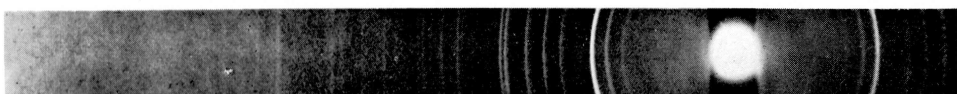
Pl. 5.



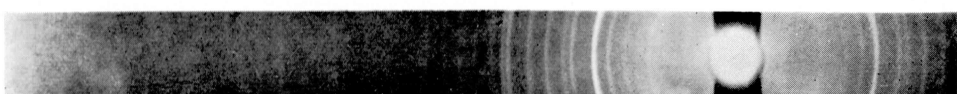
Pl. 6.



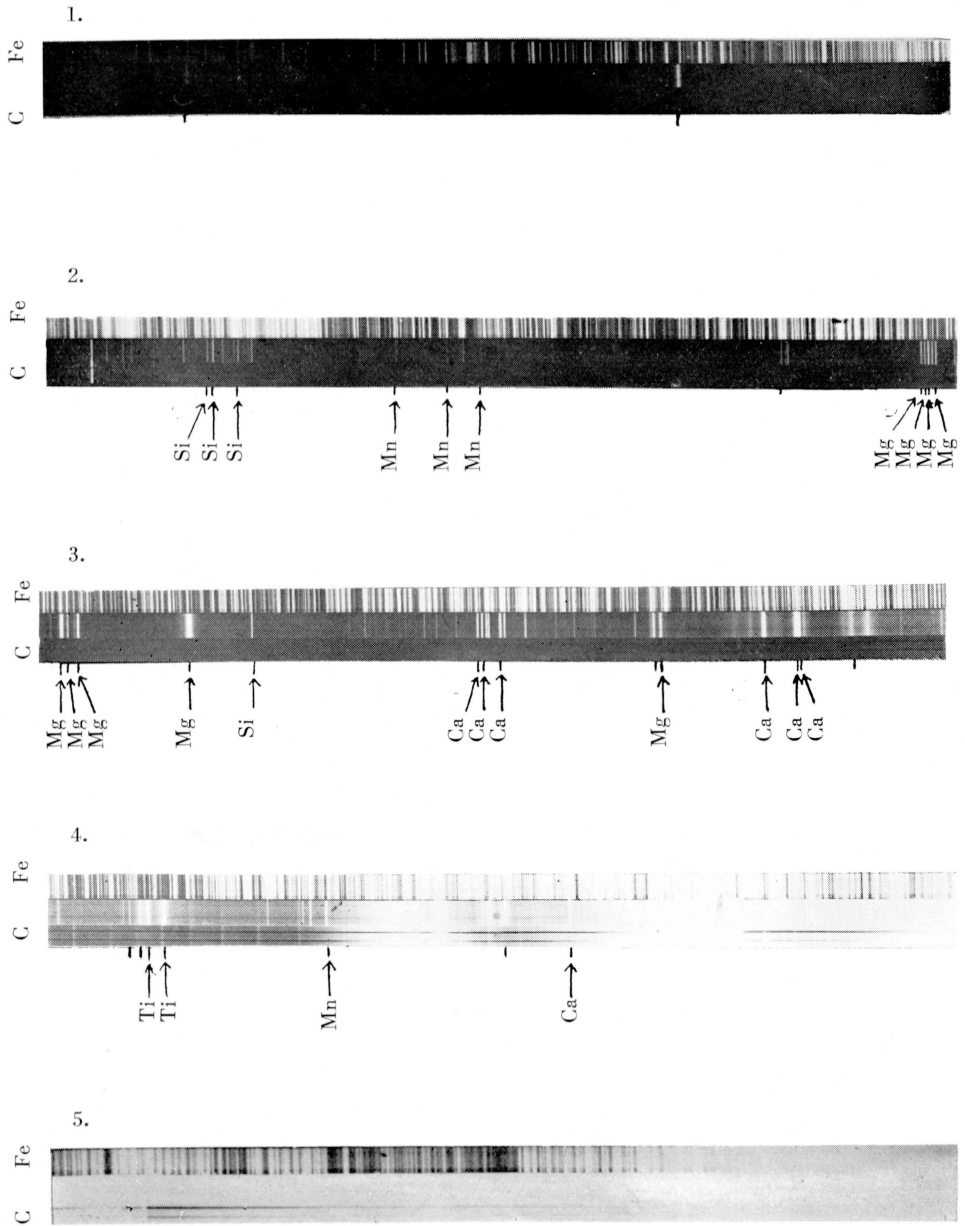
Pl. 7.



Pl. 8.



Pl. 9. (a) CaCO₃



Pl. 9. (b). $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

