Über die Umwandlungen des Kieselsäureanhydrids bei höheren Temperaturen.

Von

K. ENDELL und R. RIEKE.

Mit 2 Figuren im Text.

In der Natur kommt das kristallisierte Kieselsäureanhydrid in drei bekannten polymorphen Modifikationen vor, dem Quarz, Cristobalit und Tridymit. Eine jede dieser Formen wandelt sich bei höheren Temperaturen wieder in eine andere um, auch gehen sie zum Teil ineinander über. Die bisher vorliegenden Daten lassen sich kurz in folgender Weise wiedergeben.

α -Quarz 575° β -Quarz über 800° β -Tridymit } bei Gegenwart von
trapezoedrisch $\rightleftharpoons$ trapezoedrisch $\rightleftharpoons$ hexagonal } Mineralisatoren
tetraedrisch hemiedrisch
 $d = 2.65$ $d < 2.65$

α -Cristobalit ca. 225° β -Cristobalit unter 1000° β -Cristobalit
pseudoregulär $\rightleftharpoons$ regulär $\rightarrow$ bei reiner Tmpwrkg. ca. 1600°
 $d = 2.32-2.33$ Schmelzpkt. nach A. L. DAY
und seinen Mitarbeitern.¹

α -Tridymit ca. 130° β -Tridymit } ca. 1550° Schmelzpkt. n. P. D. QUENSEL²
pseudo-hexagonal $\rightleftharpoons$ hexagonal } ca. 1575° Schmelzpkt. nach C. DOELTER.³
 $d = 2.31-2.32$

In der Natur können α -Quarz, α -Cristobalit und α -Tridymit nebeneinander vorkommen. Die beiden letztgenannten Formen dürften sich dann im labilen Gleichgewicht befinden. Wegen des Auftretens solcher labiler Formen und wegen der häufig vorkommenden Überschreitungen der jeweiligen Zustandsfelder ist die Aufstellung eines vollständigen Zustandsdiagramms des Systems SiO_2 zurzeit nicht möglich. Die Beziehungen des Tridymits zum Cristobalit sind nicht geklärt. Die Bildung des Tridymits scheint an die Anwesenheit von Mineralisatoren gebunden zu sein. Rückbildungen des Quarzes aus Tridymit sind in der Natur beobachtet und auch im Laboratorium bewirkt worden.

¹ A. L. DAY u. seine Mitarbeiter, *Tscherm. Min. Petr. Mittlg.* 26 (1907), 178.

² P. D. QUENSEL, *Centrbl. f. Min.* 1906, 657.

³ C. DOELTER, *Physikal. Chem. Min.* 1905, 100.

Neben diesen Formen gibt es in der Natur noch faserige Varietäten der kristallisierten Kieselsäure bzw. kristalline Aggregate, die oft unter dem Namen Chalcedon zusammengefaßt werden. Mineralogen haben nach optischen Eigenschaften verschiedene Arten wie Chalcedon, Quarzin, Lutecit und Lutecin unterschieden. Es ist jedoch auch schon öfters die Ansicht ausgesprochen worden, daß diese faserigen Varietäten nur durch ihre Struktur vom Quarz verschieden sind (F. WALLÉRANT,¹ J. BECKENKAMP,² R. BRAUNS,³ H. HEIN,⁴ O. MÜGGE,⁵ H. SCHNEIDERHÖHN⁶.)

Auf die große Anzahl von Untersuchungen, die über Umwandlungen von SiO_2 bei höheren Temperaturen angestellt worden sind, kann hier nicht eingegangen werden. Die Untersuchungen wurden von verschiedenen Forschern mit verschiedenen Materialien und nach verschiedenen Methoden ausgeführt. Manchmal widersprechen sich die Ansichten, so daß noch keineswegs Klarheit über dies in der festen Erdrinde am weitesten verbreitete Oxyd herrscht.

In den nachstehenden Untersuchungen haben wir uns darauf beschränkt, die reine Temperaturwirkung bei Abwesenheit von Mineralisatoren auf die verschiedenen SiO_2 -Materialien zu studieren. Da es zurzeit nicht möglich scheint, den Tridymit auf diese Weise zu erhalten, so fällt er außerhalb des Bereichs dieser Untersuchung.

I. Ausgangsmaterialien.

Wenn man die vorhandenen Angaben der Literatur vergleicht, so wird man meist vergeblich nach einer näheren Bezeichnung des verwandten Quarzes suchen. Folgendes Beispiel sei angeführt. G. ROSE⁷ hatte Tridymit erhalten, indem er feines Quarzpulver von der Dichte 2.65 der Hitze des Porzellanofens aussetzte, wobei der Quarz nach seinen Angaben in eine Modifikation von der Dichte 2.32 überging, die sich mikroskopisch als Tridymit⁸ erkennen ließ.

¹ F. WALLÉRANT, *Bull. soc. min. de France* **20** (1897), 52.

² J. BECKENKAMP, *Zeitschr. f. Kristallogr.* **34** (1901), 582.

³ R. BRAUNS, *N. Jahrb. f. Min.* **21** (1906), 447—468; *Zentralbl. f. Min.* **1911**, Nr. 15.

⁴ H. HEIN, *N. Jahrb. f. Min.* **25** (1908), 182—231.

⁵ O. MÜGGE, *Centralbl. f. Min.* **1911**, Nr. 7.

⁶ H. SCHNEIDERHÖHN, *N. Jahrb. f. Min.* **2** (1912), 1—32.

⁷ G. ROSE, *Sitz.-Ber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wissenschaft.* Berlin 1869.

⁸ Da keine Mineralisatoren zugegen waren, dürfte es Cristobalit gewesen sein.

Seine Versuche wurden in neuerer Zeit von A. L. DAY¹ bestätigt, der ebenfalls Cristobalit erhielt, wenn er feingepulverten Quarz einige Tage auf 1200° erhitze. R. SCHWARZ² gelang es nicht, auf diese Weise Cristobalit zu erhalten. Auch wir konnten beobachten, daß das Pulver eines bestimmten Quarzes nach viermaligem Erhitzen im Porzellanofen (= ca. 24 Stunden über 1400°) im spezifischen Gewicht nur wenig abgenommen hatte, während ein anderes gleich reines Quarzpulver bereits nach ein- bis zweimaligem Erhitzen fast vollständig in Cristobalit umgewandelt war. Die nähere Untersuchung zeigte, daß das erste Pulver von einem einfachen Quarzkristall, das andere von einem stark verzwilligten Quarz stammte.

Als Quarz verwandten wir einen größeren einheitlichen Kristall von St. Gotthard, verzwilligte Quarze aus Pegmatitgängen in Saetersdalen (Norwegen) und stark verzwilligten pseudomorphen Quarz aus Gängen im Taunus.³ Die Reinheit dieser Quarze betrug nach unseren Analysen 99.8—99.9% SiO₂. Als faserige kristallisierte Form der Kieselsäure verwandten wir Chalcedon und Quarzin aus Minas Geraes (Brasilien). Der Glühverlust der benutzten Probe betrug 1%, der Kieselsäuregehalt der wasserfreien Substanz 99.8 bis 99.86%. Da natürlicher Cristobalit nur sehr selten in der Natur vorkommt, benutzten wir künstlichen, der durch Entglasen von Quarzglaspulver im Porzellanofen gewonnen war (99,9% SiO₂). Ferner wurden noch sechs verschiedene Quarzgläser⁴ mit 0.1—1% Verunreinigungen bzw. fremden Beimengungen und amorphe Kieselsäure von Kahlbaum mit 99.3% SiO₂ untersucht.

II. Untersuchungsmethoden.

Die genannten Ausgangsmaterialien wurden teils in 1—3 cm großen Stücken, die infolge Zerspringens beim wiederholten Erhitzen stets kleiner wurden, teils in Pulvern, die im Achatmörser feinst gepulvert waren, verwandt. Nach dem Erhitzen wurde das spezifische Gewicht bestimmt. Da die spezifischen Gewichte von Quarz (2,65), Cristobalit (2,33) und Quarzglas (2,21) verschieden sind, so kann bereits daraus die Richtung der jeweiligen Umwandlung erkannt werden.

¹ A. L. DAY u. Mitarbeiter, c. l. S. 184.

² R. SCHWARZ, *Z. anorg. Chem.* **76** (1912), 422.

³ Dieses infolge eines falschen Gutachtens als „Geyserit“ bezeichnete Material wurde kürzlich von H. SCHNEIDERHÖHN l. c. eingehend optisch untersucht.

⁴ Vgl. darüber R. RIEKE u. K. ENDELL, *Archiv f. d. physikal. Chemie des Glases u. d. keramischen Massen*. Dez. 1912.

Als Öfen dienten bis 800° Nickeldrahtwiderstandsöfen, bis 1350° ein Platinfoliofen von Heraeus, beide mit rein oxydierender Atmosphäre. Für Temperaturen von 1400 — 1600° erwiesen sich die elektrischen Kohlegrieswiderstandsöfen nach SIMONIS-RIEKE¹ als sehr brauchbar. Wegen der in diesen Öfen herrschenden schwach reduzierenden Atmosphäre waren die Thermoelemente durch verschiedene Rohre aus glasierter MARQUARDTScher Masse geschützt.

Fig. 1.

Temperatur-Zeitkurve eines Porzellanofenbrandes.

Die Temperaturen wurden mittels Platin-Platinrhodium-Thermoelementen unter Anbringung der dabei üblichen Korrekturen gemessen und innerhalb der jeweils gewünschten Zeiträume konstant gehalten. Die Temperaturschwankungen betrugen bis $1300^{\circ} \pm 5^{\circ}$, von 1300 — $1500^{\circ} \pm 10^{\circ}$, bei $1600^{\circ} \pm 20^{\circ}$. Da die Proben in diesen Öfen höchstens zwei Stunden hintereinander erhitzt werden konnten, die Umwandlung des Quarzes in Cristobalit aber selbst bei 1300° bis 1400° noch recht langsam vor sich geht, so wurden die meisten Proben auch zu wiederholten Malen der Hitzeeinwirkung des Porzellanofens ausgesetzt.

In der Literatur² finden sich zum Teil falsche Angaben über die Temperaturen, die im Porzellanofen erreicht werden. Aus diesem Grunde und weil später die Einwirkung von Temperatur und Zeit

¹ M. SIMONIS u. R. RIEKE, *Zeitschr. angew. Chem.* 1906, 1231—1233.

² Nach H. WICHELHAUS, Vorlesungen über chemische Technologie, 2. Aufl., (1906), 386, beträgt die Brenntemperatur des Porzellanofens etwa 1700° , nach Gmelin-Kraut (Handb. d. anorgan. Chemie, 67. Lieferung, Bd. III, Abt. 1, S. 136, 1908) sogar etwa 2000° , während in Wirklichkeit nur etwa 1450° erreicht wird.

auf die Umwandlungen in Porzellanofenbränden dargestellt werden wird, sei hier eine typische Temperatur-Zeit-Kurve eines Porzellanofenbrandes wiedergegeben, die mittels selbstregistrierendem Platin-Platinrhodium-Thermoelement in den Öfen der Königlichen Porzellanmanufaktur zu Berlin aufgenommen wurde. Die Temperatur befindet sich also ca. 18 Stunden über 1200° , davon ca. 12 Stunden über 1300° und davon ca. 5—6 Stunden über 1400° . Nach dem Erreichen der Maximaltemperatur von rund 1450° fällt die Temperatur sehr rasch. Die Temperaturen unterhalb 1000° sind in der Figur fortgelassen, da sie für die Umwandlungen der Kieselsäure kaum in Betracht kommen.

Für die Temperaturen oberhalb 1600° konnten wir den Iridiumofen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg benutzen.

Nach dem plötzlichen Herausnehmen der Pulver aus den Öfen (mit Ausnahme des Porzellanofens) wurde das spezifische Gewicht pyknometrisch bestimmt. Die Schwebemethode konnte nicht angewandt werden, da es sich um Pulver mit verschiedenen schweren Teilchen handelte und es gerade darauf ankam, das Bausch-Spezifische Gewicht zu kennen. Beträgt z. B. das spezifische Gewicht des rohen Quarzglas 2.21 und das des Cristobalits 2.33, so kann aus jedem dazwischen liegenden Wert berechnet werden, wieviel Cristobalit sich aus Quarzglas gebildet hat. Wenn die feinen Pulver vor dem Einfüllen in die Pyknometer gut ausgekocht werden, so werden die außen anhaftenden Luftblasen fast ganz entfernt. Vorversuche, bei denen rohes Quarzglas in Stücken nach der Schwebemethode und Quarzglaspulver pyknometrisch bestimmt wurden, zeigten Unterschiede von ± 0.002 . Obwohl die spezifischen Gewichte möglichst sorgfältig in kleinen Pyknometern bestimmt wurden, so kamen bei Kontrollbestimmungen doch Fehler bis zu ± 0.0025 vor, was z. B. bei der Umwandlung von Quarzglas in Cristobalit bereits einen Fehler von $\pm 2.5\%$ bedeutet.

Erheblicher kann schon der Einfluß der Korngröße auf die Umwandlung sein, wie wir früher am Spodumen zeigen konnten.¹ Dem glaubten wir dadurch vorbeugen zu können, daß wir bei Pulvern überhaupt nur sehr feine Körner verwandten, die sich wohl bei den verhältnismäßig langen Erhitzungszeiten annähernd gleichmäßig verhalten haben. Bei der nachstehend gegebenen Figur

¹ K. ENDELL u. R. RIEKE, *Z. anorg. Chem.* **74** (1912), 37—41.

kommt es auch mehr auf die Richtung der Kurven an als auf die absolut genauen Zahlenwerte der spezifischen Gewichte.

Bei der Umwandlung des Quarzes in Cristobalit, kann aus dem Wert des spezifischen Gewichts nicht direkt auf die gebildete Menge in Prozenten geschlossen werden. Bereits bei der $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung bei 575° wird der Quarz von feinen Sprüngen durchsetzt, die bei wiederholtem Erhitzen zunehmen. Die Umwandlung in Cristobalit, die mit einer Volumzunahme von rund 14% verbunden ist, begünstigt von neuem die Zertrümmerung. Schließlich sind die Endprodukte so stark mit mikroskopisch feinen Sprüngen durchsetzt, die auch noch die feinsten Pulverkörner erfüllen, so daß das spezifische Gewicht zu niedrig ausfällt. Besonders auffällig ist diese Erscheinung bei der faserigen Form, dem Chalcedon, der bereits im rohen Zustand eine von feinsten Poren durchsetzte Struktur zu besitzen scheint.

Diese sehr feinen Sprünge wirken auch auf die mikroskopische Untersuchung störend ein. Infolge der an den Grenzflächen auftretenden Totalreflexion erscheinen die bei ca. 1450° gebrannten Quarze und Chalcedone so gut wie optisch-isotrop und wurden auch schon wiederholt dafür gehalten.¹ Bei sehr genauer Prüfung kann jedoch an günstigen Körnern am Rand die schwache Anisotropie wahrgenommen werden. Zugleich mit der körperlichen Dichte ändert sich auch die optische, so daß die Bestimmung des Brechungsindex zur Diagnostizierung der Endprodukte herangezogen werden kann. Nicht umgewandelter Quarz ($n = 1.54$) ist leicht neben Cristobalit ($n = 1.485$) zu erkennen. Die Stärke der Doppelbrechung konnte wegen der Feinheit der Umwandlungsprodukte nur geschätzt, nicht gemessen werden. Infolge der starken Verzwillingung des Cristobalits konnten auch keine kristallographischen Bestimmungen ausgeführt werden. Da der Cristobalit bei $225\text{--}230^{\circ}$ optisch-isotrop, regulär wird, so kann im Erhitzungsmikroskop diese Umwandlung beobachtet werden, wozu sich besonders die aus Quarzglas oder Quarz bei 1600° entstehenden Cristobalite eignen.

Diese sonst so bequeme optische Untersuchungsmethode versagt bei den aus Quarz bei ca. 1450° gebildeten Cristobaliten, die so mit feinen Sprüngen durchsetzt sind, daß sie in der Luft fast optisch-

¹ H. LE CHATELIER, *Compt. rend.* 15. Juli 1890. — M. HERSCHKOWITSCH, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 412. — I. P. HOLMQUIST, *Geol. förening. Förhandl.* April 1911. — K. ENDELL, *Stahl u. Eisen* **1912**, 392—397.

isotrop erscheinen. Es wurde daher auch versucht, die Wärmetönung bei der Zustandsänderung zu bestimmen, die trotz ihrer Kleinheit mittels Eisen-Konstantan-Thermoelementen wahrgenommen werden konnte.

Mehr Erfolg hatte die Verwendung einfacher Quecksilberdilatometer mit elektrischer Widerstandsheizung, mit denen die Volumveränderung bei der Umwandlung ermittelt werden konnte. Da diese, wie wir fanden, beim Cristobalit bei ca. 230° recht erheblich ist, so gestattet die dilatometrische Untersuchung den sichersten Nachweis des Cristobalits und ermöglicht eine einwandfreie Unterscheidung von Tridymit, dessen spezifisches Gewicht, Brechungsindex sowie Löslichkeit in Natronlauge und Flußsäure¹ fast die gleichen sind.

III. Experimentelle Untersuchungen in dem Temperaturbereich von $900-1700^{\circ}$.

Die Umwandlung des Quarzes in Cristobalit ist außer von der Höhe der Temperatur und der Korngröße auch von der Erhitzungsdauer abhängig. Eine Mindesttemperatur, bei der Quarz durch reine Temperaturwirkung in Cristobalit übergeht, kann wegen der Trägheit der Umwandlung kaum angegeben werden. P. D. QUENSEL,² A. L. DAY und seine Mitarbeiter³ sowie A. BRUN⁴ haben unter Zuhilfenahme von Flußmitteln wie Lithium-Kalium-Chlorid und Natriumwolframat nachgewiesen, daß aus amorpher Kieselsäure bis etwa 750° stets Quarz, oberhalb 850° stets Tridymit entsteht. Als Umwandlungstemperatur des Quarzes in Tridymit wurde ca. 800° angenommen. Als später das aus Quarz bei 1500° erhaltene Umwandlungsprodukt von A. LACROIX als Cristobalit identifiziert wurde, ersetzten die Amerikaner in ihren Diagrammen stets Tridymit durch Cristobalit. Nach noch nicht abgeschlossenen eigenen Versuchen und zahlreichen Literaturangaben scheint es jedoch zweifelhaft, ob bei Gegenwart von CaO und Al_2O_3 oberhalb 800° wirklich stets nur Cristobalit entsteht. Die schönen Tridymitzwillinge, die in den Quarzziegeln vorkommen, sprechen eher dagegen. Diese Quarzziegel, die aus Quarziten mit 2% Kalkmilch hergestellt werden, enthalten

¹ R. SCHWARZ, l. c.

² P. D. QUENSEL, l. c.

³ A. L. DAY und Mitarbeiter, l. c.

⁴ A. BRUN, *Archiv sciences phys. et nat.* Genf. Juni 1908.

ca. 95 % SiO_2 , 2–3 % $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ und 2 % CaO . In gleicher Weise bilden sich aus ähnlich zusammengesetzten Quarziten nach mehrmaligem Erhitzen im Porzellanofen keilförmige Tridymitzwillinge. Eine dilatometrische Prüfung eines fast vollständig aus Tridymiten bestehenden Quarzziegels zeigte keinen Effekt bei 230° , so daß eine Verwechslung mit Cristobalit nicht anzunehmen ist. Auch im Erhitzungsmikroskop bleiben diese Tridymite bis weit oberhalb 300° doppelbrechend. Bei sehr hoher Temperatur ($T > 1500^\circ$) scheint allerdings Cristobalit auch in Gegenwart einiger Prozent Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO aufzutreten, was aus den angeschmolzenen und völlig in Cristobalit umgewandelten Quarzziegeln zu schließen ist.¹

Mineralisatoren wirken beschleunigend auf die Umwandlung ein. So gelingt es z. B. nicht, durch reine Temperaturwirkung amorphe Kieselsäure in Quarz umzuwandeln. Wir wählten daher 900° als niedrigste Temperatur für unsere Dauerversuche. Die mit den verschiedenen Materialien in dem Temperaturbereich von 1450 – 1700° erhaltenen Ergebnisse sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

(Siehe Tabelle 1, S. 247.)

Umwandlungsgeschwindigkeit verschiedener SiO_2 -Formen bei Porzellanofenhitze.
(Maximal 1450° C.)

Fig. 2.

I a. Bergkristall (St. Gotthard) einfacher Kristall in Stücken. — I b. Derselbe fein gepulvert. — II a. Pseudomorpher Gangquarz (Taunus) verzwillingt; in Stücken. — II b. Derselbe fein gepulvert. — III. Pegmatitquarz (Norwegen) verzwillingt, in Stücken. — IV. Chalcedon (Brasilien) in Stücken. — V. Kieselsäurehydrat und Quarzglas.

¹ K. ENDELL, l. c.

Ein Teil der Tabelle, die Wirkung wiederholter Porzellanofenbrände auf die Umwandlung, ist in Fig. 2 dargestellt.

Für die Versuche bei den niedrigeren Temperaturen wurden nur die Formen verwandt, die sich bei Porzellanofenhitze bereits nach dem ersten Brand fast vollkommen umgewandelt hatten: Quarzglas, faserige Kieselsäure (Chalcedon) und verwilligter Pegmatitquarz in Pulverform. Im allgemeinen konnten wir die Versuche von A. L. DAY und seinen Mitarbeitern¹ bestätigen, daß bei längerer Erhitzung auf Temperaturen oberhalb 1000° die Umwandlung des Quarzes in Cristobalit beginnt. Eine 48stündige Erhitzung des Chalcedon- bzw. Pegmatitquarzpulvers auf nur 900° bewirkte in beiden Fällen eine geringe Abnahme des spezifischen Gewichts, die allerdings in die Fehlergrenzen der Bestimmungsmethode fiel. Daraus könnte man eventuell auch auf eine Umwandlung des Quarzes in Cristobalit bereits unterhalb 1000° schließen. Freilich brachte nach A. L. DAY eine einen Monat dauernde Einwirkung von 900° auf feinsten Kieselniederschlag keine Änderung hervor. Auch wir konnten beim Quarzglas keine Veränderung feststellen. Andererseits scheint die Abnahme des spezifischen Gewichts des Quarzes auf beginnende Umwandlung hinzudeuten. G. TAMMANN² hat folgende wahrscheinliche Regel aufgestellt, die man vielleicht hier zur Erklärung heranziehen könnte. „Wenn die instabile Form das größere Volumen und die kleinere Schmelzwärme hat, so tritt Stabilitätswechsel für die beiden Formen wahrscheinlicherweise nicht ein, derselbe ist aber zu erwarten, wenn für die Volumina und die Schmelzwärmen die umgekehrte Größenbeziehung besteht.“ Da nun Quarzglas bzw. Kieselniederschlag als amorphe Körper keine Schmelzwärme und zugleich ein größeres Volumen als Cristobalit besitzen, so wandeln sie sich bei Temperaturen, die nur wenig oberhalb der Umwandlungstemperatur liegen, nicht in diesen um, Quarz dagegen erfährt beim Übergang in Cristobalit eine Volumzunahme von ca. 14%, was nach der TAMMANNschen Regel den Eintritt der Umwandlung begünstigt.

Obwohl es wegen der geringen Menge des bei 1000° umgewandelten Quarzes nicht möglich ist, Cristobalit eindeutig zu identifizieren, so möchten wir doch im Hinblick auf die bei höheren

¹ A. L. DAY und Mitarbeiter, l. c. S. 181.

² G. TAMMANN, Nachr. d. kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen. Math. phys. Klasse 1911, 30. Juli.

Temperaturen erfolgende Bildung auch bereits bei 1000° beginnende Umwandlung des Quarzes in Cristobalit annehmen. Es scheint sich Quarz bereits sogar unterhalb 1000° bei genügend langer Hitzeeinwirkung in Cristobalit umzuwandeln, und zwar ohne Mitwirkung von Mineralisatoren.

Je mehr die Umwandlungstemperatur überschritten wird, um so rascher bildet sich Cristobalit, infolge der abnehmenden Stabilität des Quarzes bzw. der amorphen Kieselsäure. Dies läßt sich am besten bei der Bildung des Cristobalits aus Quarzglas verfolgen. Die Menge des in der Zeiteinheit gebildeten Cristobalits nimmt von 1300° an bis zu ca. 1600° sehr rasch zu. Innerhalb des Temperaturbereiches von 1200 — 1600° scheint diese Bildung des Cristobalits aus Quarzglas eine lineare Funktion der Erhitzungsdauer zu sein.¹

Was sich beim Quarzglas so gut verfolgen läßt, trifft auch bei der Cristobalitbildung aus Quarz zu. Die Temperatur des Porzellanofens (maximal 1450°) ist insofern sehr günstig für die Umwandlungen, als sie die Unterschiede zwischen den einzelnen Materialien deutlich hervortreten läßt. Bei höheren Temperaturen würden diese verwischt werden. Aus Fig. 2 läßt sich folgendes ersehen.

Während der einfache Bergkristall in Stücken (Kurve Ia) selbst nach zehnmaligem Erhitzen bis auf 1450° nur sehr wenig abgenommen hat, erreichen die verzwillingten Formen meist bereits nach wenigen Bränden das spezifische Gewicht des Cristobalits. Chalcedon, dessen spezifisches Gewicht im rohen Zustand 2.60 betrug, nimmt bereits nach einmaligem Brennen bis zu 2.16 ab. Fast der gleiche Wert wurde bereits früher an gebranntem Chalcedon von H. LE CHATELIER² (2.16) und ELSNER³ (2.18) gefunden. Unter dem Mikroskop ist die Sustanz jedoch nicht einheitlich. Sie besteht aus sehr kleinen klaren Teilchen von geringer Doppelbrechung und etwas größeren, meist wabigen Partien, deren zellige Struktur erst bei starker Vergrößerung sichtbar wird. Die Lichtbrechung beider Teilchen beträgt 1.48 bis 1.49. Dilatometrisch tritt ein starker Effekt zwischen 220° bis 240° auf, der an dem gleichen Material bereits früher von H. LE CHATELIER² gefunden worden war. Obwohl also das spezifische Gewicht des gebrannten Chalcedons erheblich geringer ist als das des Cristo-

¹ Ausführlicher hierüber vgl. K. ENDELL und R. RIEKE, *Tscherm. Min. Petr. Mittlg.* 1912, Dez.

² H. LE CHATELIER, l. c.

³ ELSNER, *Journ. prakt. Chem.* 99 (1866), 263.

balits (2.33), dürfte es sich doch wohl um diesen handeln. Dafür spricht auch die gleiche Schmelztemperatur des bei 1450° gebrannten Chalcedons und des Cristobalits (siehe S. 251—252). Die sehr feine poröse Struktur macht die pyknometrische Bestimmung fehlerhaft und läßt das spezifische Gewicht zu niedrig finden.

Der wiederholt erhitzte Pegmatitquarz aus Norwegen hat zwar anscheinend ein ziemlich konstantes spezifisches Gewicht, das gut auf das des Cristobalits stimmt. Unter dem Mikroskop ist das Material jedoch nicht einheitlich. Es finden sich kleine Körnchen von noch nicht umgewandeltem Quarz, schwach doppeltbrechende Teilchen, die ihrer Lichtbrechung nach für Cristobalit gehalten werden können, und große mit feinsten Sprüngen durchsetzte Massen, die infolge ihrer Poren fast isotrop aussehen. Diese drei verschiedenen schweren Teile, von denen die ersten schwerer, die letzten wegen der mit Luft erfüllten Porenstruktur leichter als Cristobalit sind, ergeben zusammen Werte von 2.31—2.33. Den sicheren Nachweis, daß es sich bei der fast isotrop erscheinenden Masse wirklich um Cristobalit handelt, bringt auch in diesem Falle erst die dilatometrische Prüfung, die den bekannten starken Effekt bei ca. 230° zeigt. Erhitzt man diese viermal im Porzellanofen gebrannten Quarze zwei Stunden auf 1600° , so werden auch die noch fehlenden Quarzteilchen umgewandelt. Die Masse ist jetzt fast einheitlich und das spezifische Gewicht dementsprechend noch weiter auf 2,28 gesunken.

Völlig analog verhalten sich auch die Umwandlungsprodukte des pseudomorphen Gangquarzes aus dem Taunus. Die größeren Stücke zerspringen infolge der in ihnen herrschenden Spannungen bereits nach dem ersten Brand in kleinere. Auf Spannungen führt auch H. SCHNEIDERHÖHN¹ die optische Zweiachsigkeit der diese Quarze aufbauenden Lamellen zurück.

Amorphes Kieselsäurehydrat und Quarzglas in Pulverform werden bereits durch einmaliges Erhitzen auf 1450° quantitativ in Cristobalit umgewandelt.

Aus sämtlichen Materialien entsteht somit bei längerer Temperatureinwirkung und Abwesenheit von Mineralisatoren Cristobalit. Es wurde bereits bemerkt, daß dieser am sichersten durch die ziemlich starke Volumveränderung bei seiner Zustandsänderung bei ca. 230° identifiziert wurde. Diese

¹ H. SCHNEIDERHÖHN, l. c. S. 29.

beträgt, wie wir feststellen konnten,¹ mehrere Prozent (wahrscheinlich nahezu 5 %) und läßt sich am einfachsten und klarsten in folgender Weise demonstrieren. Ein möglichst klares Stück Quarzglas wird 1—2 Stunden auf ca. 1500° erhitzt und dann plötzlich aus dem Ofen genommen. Obwohl sich bei Temperaturen von 1500° innerhalb 1—2 Stunden bereits ganz erhebliche Mengen Cristobalit bilden, so ist das Glas doch vollkommen klar und durchsichtig. Bei Temperaturen unterhalb dunkelster Rotglut ca. 300—400° wird es allmählich von etwa $\frac{1}{2}$ cm langen feinen Sprüngen durchsetzt und bei 229—227° plötzlich von den Ecken aus milchig und undurchsichtig. Diese Erscheinung wird von dem Auftreten unzähliger feiner Risse begleitet.² Diese Übereinstimmung mit der Umwandlungstemperatur des Cristobalits bei ca. 230° zeigt deutlich, daß man es hier nicht mit einer erst sehr spät aufgehobenen Unterkühlung, sondern mit der Umwandlung des bei 1500° gebildeten β -Cristobalits zu tun hat. Es liegt hier also der merkwürdige Fall vor, daß die bei höherer Temperatur stabile Form eines Stoffes und das daraus hergestellte Glas praktisch die gleiche körperliche und optische Dichte besitzen. Analoges wurde auch am Spodumen beobachtet.³

Das aus Pegmatitquarz, Chalcedon und Quarzglas bei ca. 1450° hergestellte Cristobalitpulver bleibt nach zweistündigem Erhitzen auf 1600° fast ganz locker und ist nach dem Abkühlen in seinen sämtlichen Eigenschaften unverändert. Nach den Angaben von A. L. DAY und R. B. SOSMAN⁴ liegt nun der Schmelzpunkt des Cristobalits bei ca. 1600°. Da in unseren Öfen keine höhere Temperatur als 1600° genau gemessen werden konnte, wurde in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg zusammen mit F. HOFFMANN die Schmelztemperatur des Cristobalits neu bestimmt.

Als Ofen diente der Iridium-Widerstandsofen von Heräus, der mit Stickstoffspülung benutzt wurde. Die Temperatur wurde mit

¹ K. ENDELL und R. RIEKE, *Tscherm. Min. Petr. Mittlg.* Dez. 1912.

² Da die schädlichen Folgen der Entglasung des Quarzglases bei höheren Temperaturen erst durch die Zustandsänderung des aus ihm entstandenen Cristobalits verursacht werden, so ist es möglich, die Lebensdauer von Quarzglasgegenständen bei höheren Temperaturen ganz erheblich zu verlängern, wenn man nur dafür Sorge trägt, daß sie niemals unter 300—400° abgekühlt werden.

³ K. ENDELL u. R. RIEKE, *Z. anorg. Chem.* **74** (1912), 33—47. — E. DITTLER und R. BALLÓ, *Z. anorg. Chem.* **76** (1912), 39—69.

⁴ A. L. DAY u. R. B. SOSMAN, *Z. anorg. Chem.* **72** (1911), 1—10.

einem Iridium-Iridiumruthenium-Thermoelement gemessen, das nach der Drahtmethode durch die drei Schmelzpunkte des Goldes, Palladiums und Platins geeicht war. Als Temperaturen wurden dafür die Werte von A. L. DAY und R. B. SOSMAN¹ (1063°, 1549° und 1755°) angenommen, während die Zwischentemperaturen nach einer quadratischen Formel für die Abhängigkeit der Thermokraft des Elements von der Temperatur interpoliert wurden.

Die Cristobalitproben befanden sich zwischen zwei Platindeckeln unmittelbar unterhalb der Lötstelle des Thermoelements. Um beurteilen zu können, welche Temperaturdifferenzen zwischen der Stelle, wo sich der Cristobalit befand, und der Lötstelle des Thermoelements herrschten, wurde auch die Thermokraft bestimmt, die das Element zeigte, wenn sich der durchschmelzende Palladiumdraht zwischen den Platindeckeln an Stelle des Cristobalits befand. Es ergab sich, daß dort die Temperatur um 5—10° höher als an der Lötstelle des Thermoelements war. Die Cristobalitproben wurden je 10 Minuten auf etwa 1650°, 1675° und 1700° erhitzt und dann nach plötzlichem Abkühlen untersucht.

Die auf 1650° erhitzten Pulver waren noch ziemlich locker und mikroskopisch unverändert, während sie bei 1700° zu einem völlig klaren Glas geschmolzen waren. Bei 1675° war der Cristobalit vom Rand des Platindeckels aus zu etwa einem Drittel geschmolzen, in der Mitte aber noch unverändert. 1675° liegt also sehr nahe bei der Schmelztemperatur. Unter Anbringung aller Korrekturen dürfte die Schmelztemperatur des β -Cristobalits bei 1685° anzusetzen sein, wobei die Fehler der Temperaturmessung ± 10 nicht überschreiten.

Folgerungen.²

Die vorstehenden Untersuchungen haben ergeben, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit einfacher, verzwilligter und faseriger Quarze bei ca. 1450° mit zunehmender Oberfläche wächst. Sie ist daher bei der faserigen Form am größten. Die Tatsache, daß verzwilligte Quarze sich schneller umwandeln als einfache Kristalle,

¹ A. L. DAY u. R. B. SOSMAN, l. c.

² In dieser Arbeit werden nur die mineralogischen bzw. physikalisch-chemischen Folgerungen aus vorstehenden Untersuchungen diskutiert, an anderer Stelle (Arch. f. d. physikal. Chem. d. Glases u. d. keramischen Massen 1913) wird auf die keramische Bedeutung dieser Versuche eingegangen.

dürfte dafür sprechen, daß bei den Zwillingen die freie wirk-
same Oberfläche größer ist als bei einem gleichgroßen
einfachen Kristall. Theoretisch hat P. PAWLOW¹ nachzuweisen
gesucht, daß die freie Energie von Zwillingen, die eine Funktion
der freien Oberfläche ist, größer ist als die eines einfachen Kristalls
von gleicher Masse. Aus seinen Beobachtungen bei der Ätzung von
Zwillingsgrenzen glaubt auch O. MÜGGE² schließen zu dürfen, daß
sich die Grenzflächen von Zwillingsverwachsungen ähnlich wie freie
Oberfläche verhalten.

Allgemein tritt nach O. MÜGGE³ Zwillingsbildung um so eher
ein, je kürzer der Zeitraum der Kristallisation ist. Für die Quarz-
bildung in den Pegmatitgängen Norwegens und in den pseudo-
morphen Quarzgängen im Taunus darf man wohl eine verhältnis-
mäßig rasche Kristallisation annehmen. Das gleiche dürfte für alpine
Gang- und Bandquarze zutreffen. Die Untersuchungen von
F. E. WRIGHT und E. S. LARSEN⁴ ergaben, daß die Quarze aus
Graniten und Granitpegmatiten in der Regel in komplizierter Weise
verzwillingt sind. 30 Plättchen aus Schriftgranit von Clar Creek,
(Kalifornien), nach der Basis erwiesen sich fast sämtlich verzwillingt
nach $\{10\bar{1}0\}$ (O. MÜGGE).⁵ Der eine von uns (K. E.) hatte Gelegen-
heit, eine größere Anzahl von Gang- und Bandquarzen aus dem
Zillertal (Tirol) zu sammeln. Die Quarze waren sehr wenig aus-
gebildet, häufig verzwillingt und zeigten bereits nach einmaligem Er-
hitzen im Porzellanofen bis zu ca. 1450° eine recht erhebliche Ab-
nahme des spezifischen Gewichts. Möglicherweise beschleunigen
auch die in diesen Quarzen zahlreich vorhandenen Gas- und Flüssig-
keitseinschlüsse die Umwandlung.

Nach S. CALDERON⁶ sind die Quarze zahlreicher Gänge sehr un-
vollkommen kristallisiert und stellen gewissermaßen den Übergang
zwischen dem einheitlichen Quarz und einem Zustand „undeutlicher
Individualisierung“ dar. Vermutlich haben sich diese Gänge rasch
aus übersättigter Lösung gebildet. Erst nach Aufhebung der Über-

¹ P. PAWLOW, *Z. phys. Chem.* 72 (1910), 385.

² O. MÜGGE, *Verhandl. Deutsch. Naturf. u. Ärzte, Münster 1912, Abt. f. Mineralogie*, Diskussion nach Vortrag von K. ENDELL und persönliche Mitteilung.

³ O. MÜGGE, *Fortschritte d. Mineral.* Jena 1910, S. 65.

⁴ F. E. WRIGHT u. E. S. LARSEN, *Z. anorg. Chem.* 68 (1910), 367.

⁵ O. MÜGGE, *Centrlbl. f. Min.* 1907, 195.

⁶ S. CALDERON, *Boll. R. Soc. esp. Hist. nat.* Nov. 1908, ref. *Z. f. Kristallogr.* 1911, 300/1.

sättigung kann die langsame Kristallisation das beständigste System, den einfachen Kristall, entstehen lassen.¹ So kann man in alpinen Klüften oder in den bekannten Melaphyrdrusen von Idar, Theis oder Brasilien beobachten, daß die einfachen Kristalle bisweilen auf einer verschieden starken, nur wenig individualisierten Quarzschicht aufsitzen. Die verhältnismäßige Seltenheit schöner einfacher Quarzkristalle in Drusen oder Klüften gegenüber den derben, wenig individualisierten oft verzwilligten Quarzen der Quarz-Bänder und -Gänge in den Alpen scheint dafür zu sprechen, daß dort die Kristallisation aus übersättigter Lösung überwiegt.

Zu dem gleichen Schluß gelangte auch J. KÖNIGSBERGER² auf Grund seiner Beobachtungen an Quarzbändern im Aarmassiv und durch Kristallisationsversuche mit heißen Lösungen von Kupfersulfat und Kaliumbichromat in länglichen Glasgefäßen, die ungefähr die Form von Mineralklüften hatten und in horizontaler Lage mit Wasser erkalteten. Die derbkristallinen Quarzmassen in Bändern dürften also aus übersättigter Lösung bei rascher Abkühlung entstehen, während die Bildung schöner Kristalle langsame Abkühlung und eine verdünnte Lösung mit großer Diffusionsgeschwindigkeit erfordert.

Die faserigen Formen der kristallisierten Kieselsäure, die sich infolge ihrer großen Oberfläche am schnellsten bei höheren Temperaturen in Cristobalit umwandeln, scheinen mit Quarz identisch zu sein, was auch ihre Zustandsänderung beweist, die von H. LE CHATELIER³ dilatometrisch bestimmt wurde. Die Aufstellung verschiedener Formen, wie Chalcedon, Quarzin, Lucetit und Lutecin nur auf Grund optischer Eigenschaften scheint nicht gerechtfertigt. Der Begriff der „Form“ (Phase) deckt sich, wie G. TAMMANN⁴ ausführt, nicht mit dem Begriff der kristallographischen Kristallform. Als „Formen“ werden thermisch verschiedene Kristallformen bezeichnet, die sich betreffs ihres Volumens ihres Wärmehaltes und ihrer Gleichgewichtskurven voneinander unterscheiden. Solange nicht wenigstens einige dieser Daten einwandsfrei von den verschiedenen faserigen Kieselsäuren vorliegen, wird man wohl der

¹ Vgl. auch O. NIGGLI, *Kolloid-Zeitsch.* 1912, 268—273.

² J. KÖNIGSBERGER, *N. Jahrb. f. Min.* 14 (1901), 104—106.

³ H. LE CHATELIER, *Compt. rend.* 1889, 108, 1046.

⁴ G. TAMMANN, l. c. S. 1—2.

Ansicht derjenigen Mineralogen beipflichten müssen, welche jene nur für Strukturvarietäten des Quarzes halten.

S. CALDERON¹ vergleicht die Entwicklung der Kieselsäure vom amorphen bis zum holokristallinen Zustand mit der Entglasung einer amorphen Substanz und behauptet, die Silikate und der Schwefel böten die besten Beispiele von Kristalliten, die eine Mittelstellung zwischen Kolloid und Kristalloid einnehmen. Am Quarzglas haben G. SPEZIA² und A. BRUN³ die experimentellen Belege für diese Behauptung erbracht. Auch dem einen von uns (K. E.) gelang es, in einer mit einer Goldplatinlegierung ausgekleideten Bombe in Gegenwart von Wasser und etwas Ammoniumfluorid bei 300° durch achttündige Einwirkung Quarzglas in eine faserige Masse umzuwandeln, die in ihren optischen Eigenschaften mit Quarz übereinstimmte. A. BRUN erhielt bei vierzigstündiger Einwirkung von Alkalichloriddämpfen auf Quarzglas die gleichen Fasern. Bei längerer Dauer des Versuches vereinigten sich die Fasern zu größeren und bildeten bereits nach 3—4 Tagen „einen optisch homogenen Kristall von 3 mm Länge“. Es kann kaum besser gezeigt werden, daß die faserige Form ein Durchgangsstadium zum Quarzkristall sein kann, der Übergang einer infolge ihrer großen Oberfläche instabilen Form in die stabile. J. KÖNIGSBERGER und W. MÜLLER⁴ haben durch Versuche in ihrer Druckbombe gezeigt, daß bei höherer SiO₂-Konzentration und damit verbundener rascher Ausfüllung durch Bodenkörperreaktion hauptsächlich Chalcedon als instabiles Produkt auftrat, während sich im Filterrohr aus verdünnter Lösung wohlentwickelte Quarzkristalle bildeten. Daß übrigens Chalcedon nicht direkt aus Lösung, sondern durch Umwandlung des Hydrogels entsteht, nimmt auch O. MÜGGE⁵ an.

Ein einfacher Kristall von Quarz kann sehr lange auf Temperaturen von 1300—1400° erhitzt werden, ohne daß er sich in Cristobalit umwandelt. Derartige Überschreitungen der Stabilitätsgrenzen erschweren die Aufstellung eines Zustandsdiagramms. Es

¹ S. CALDERON, l. c. vgl. auch H. VOGELSSANG, *Die Kristalliten*, Bonn 1875, S. 43 ff.

² G. SPEZIA, *Atti Accad. Scienc. Torino* 1903, 38.

³ A. BRUN, l. c.

⁴ J. KÖNIGSBERGER u. W. J. MÜLLER, *Centrbl. f. Min.* 1906, S. 348.

⁵ O. MÜGGE, *Centrbl. f. Min.* 1911, S. 7.

scheint sogar möglich zu sein, den Bergkristall zu schmelzen, ohne daß er vorher in Cristobalit übergeht. Wenigstens gelang es uns wie auch bereits früher A. L. DAY und seinen Mitarbeitern bei schneller Erhitzung, ein Stück Quarz als solches zu schmelzen. Die Probe enthielt nach dem Abkühlen nur unveränderten Quarz und Quarzglas.¹ Unter dem Mikroskop konnte kein Cristobalit gefunden werden. Auch O. MÜGGE² und A. BLACKIE³ beobachteten Splitter von unverändertem Quarz und Quarzglas. Eine genaue Bestimmung des Quarzschmelzpunktes dürfte mit großen Schwierigkeiten verbunden sein. Nimmt man feines Quarzpulver, so wird es sich bei Temperaturen von 1500—1600° sehr schnell in Cristobalit umwandeln und man erhält den Cristobalitschmelzpunkt. Bei der Verwendung größerer Kristallbruchstücke wird man wohl stets eine zu hohe Temperatur finden, weil die Quarzprobe infolge ihrer geringen Wärmefähigkeit eine tiefere Temperatur besitzen wird als das Thermoelement.

Nach G. TAMMANN⁴ liegt der Schmelzpunkt der instabilen Form bei kleinen Drucken immer unterhalb des Schmelzpunktes der stabilen und gibt die Reihenfolge der Schmelzpunkte die Reihenfolge der relativen Stabilitäten an. Da Quarz oberhalb 1000° instabil ist in bezug auf den stabilen Cristobalit, so müßte danach seine Schmelztemperatur unterhalb der des Cristobalits (= 1685°) liegen. Vergleicht man damit die Angaben in der Literatur für den Quarzschmelzpunkt, so findet man 1600° (C. DOELTER),⁵ < 1650° (A. LAMPEN,⁶) 1685° (W. HEMPEL,⁷) < 1700° (H. HERAEUS,⁸) 1775° (ROBERTS AUSTEN,⁹) 1780° (A. BRUN¹⁰) usw. Da meist nähere Angaben über

¹ Da der Quarz bei der technischen Herstellung des Quarzglases von schwacher Rotglut möglichst schnell auf ca. 1800° erhitzt wird, so dürfte er meist als solcher schmelzen. Die Bezeichnung „Quarzglas“ ist also in gewissem Sinne gerechtfertigt.

² O. MÜGGE, *N. Jahrb. f. Min.* 1907, S. 196 u. *Centrbl. f. Min.* 1908, S. 37.

³ A. BLACKIE, *Transact. Faraday. Soc.*, Vol. 7, Nov. 1911, S. 161.

⁴ G. TAMMANN, l. c. 5—6 und *Zeitschr. phys. Chem.* 29 (1899), 67.

⁵ C. DOELTER, l. c.

⁶ A. LAMPEN, *Journ. chem. Soc.* 28 (1906), 846—853.

⁷ W. HEMPEL, *Z. f. Elektrochem.* 9 (1903), 850.

⁸ H. HERAEUS, Intern. Kongreß f. angew. Chemie, Berlin 1903. *ref. Z. f. Elektrochem.* 9 (1903), 43.

⁹ ROBERTS AUSTEN, *Phil. Mag.* 1899.

¹⁰ A. BRUN, *Arch. science phys. nat.*, Genf 1902.

den verwandten Quarz, Korngröße und Erhitzungsgeschwindigkeit fehlen, andererseits die Temperatur nach verschiedenen Methoden gemessen wurde, so erlauben die vorliegenden Daten keinen sicheren Schluß auf den Quarzschmelzpunkt.

Nach der neuen Theorie von A. SMITS¹ bedeutet Allotropie Entmischung im festen Zustand. Bei den allotropen Stoffen besteht jede feste Phase im stabilen Zustand aus einem innerlichen Gleichgewicht zwischen verschiedenen Molekülarten. Ändert man die Temperatur so rapid, daß das innerliche Gleichgewicht der Temperatur nicht folgen kann, so tritt der zusammengesetzte Charakter des Stoffes zutage, wobei dann der Endschmelzpunkt höher oder tiefer liegt, als der unäre stabile Schmelzpunkt liegen wird.

Auch diese Theorie, die am Schwefel, Phosphor und Quecksilberjodid experimentell geprüft wurde, verlangt für die polymorphen Formen Quarz und Cristobalit zwei voneinander verschiedene Schmelzpunkte. Wenn auch direkte Schmelzung des Quarzes kein ausreichender Beweis ist — es könnte sich möglicherweise intermediär Cristobalit gebildet haben —, so darf man doch wohl auf Grund der an anderen Stoffen gemachten Erfahrungen annehmen, daß Quarz einen eigenen Schmelzpunkt besitzt und dieser wegen der beiderseitigen Stabilitätsbeziehungen unterhalb dessen des Cristobalits (= 1685°) liegt.

G. TAMMANN² unterscheidet der Stabilität nach folgende vier Klassen von polymorphen Kristallen.

1. Die total und absolut stabilen Formen. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß sie im ganzen Zustandsfeld, in dem sie überhaupt existenzfähig sind, absolut stabil sind.

2. Die partiell und absolut stabilen Formen. Jede Form hat ihr eigenes Zustandsfeld absoluter Stabilität, das aber nicht das ganze Gebiet ihrer Existenzfähigkeit umfaßt.

3. Die total instabilen Formen.

4. Die partiell instabilen Formen.

Versuchen wir mittels dieser Klassifikation Klarheit in die polymorphen Formen des kristallisierten Kieselsäureanhydrids zu bringen, so können wir sagen, daß α -Quarz und vielleicht auch α -Cristobalit zu den total und absolut stabilen Formen gehören.

¹ A. SMITS, *Zeitschr. phys. Chem.* 74 (1911), 421—444 u. 77 (1911), 367—87.

² G. TAMMANN, l. c. S. 8.

β -Quarz besitzt von 575° bis ca. 800° ein Zustandsfeld absoluter Stabilität, ist aber bis 1400° und höher noch existenzfähig. Er dürfte also zur zweiten Klasse gehören. Wenn man berücksichtigt, daß Cristobalit unter 800° bei Zuhilfenahme von Mineralisatoren in Quarz umgewandelt werden kann, so scheint auch β -Cristobalit die Voraussetzungen der zweiten Klasse zu erfüllen. Von ca. 800 bis 1685° ist er absolut stabil, von ca. 800 — 230° jedoch partiell stabil. Unterhalb 800° tritt die Rückbildung des Quarzes aus Cristobalit ohne weiteres nicht ein, einmal wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die große Viskosität des Cristobalits unterhalb 800° bedingt ist, und dann auch wohl aus dem bereits (S. 248) angeführten Grund, weil er als die instabilere Form gegenüber Quarz das größere Volumen besitzt.

Da die Stabilitäts- und Existenzverhältnisse des Tridymits trotz der eingehenden Untersuchungen von P. D. QUENSEL und anderer namentlich in ihrer Beziehung zum Cristobalit noch nicht geklärt sind, so läßt sich über den Tridymit nichts Sicheres aussagen. Wahrscheinlich werden die Verhältnisse des Polymorphismus des kristallisierten Kieselsäureanhydrids bei Einbeziehung des Tridymits noch erheblich komplizierter, so daß die hier vorgenommene Übertragung des von G. TAMMANN aufgestellten Klassifikationsprinzips nur als ein vorläufiger Versuch aufgefaßt sein will.

Ergebnisse.

1. Einfache, verzwilligte und faserige Quarze sowie amorphe Kieselsäure in Form von Kieselsäurehydrat und Quarzglas werden bei höheren Temperaturen und Abwesenheit von Mineralisatoren in Cristobalit umgewandelt.

2. Die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt mit wachsender Überschreitung der unterhalb 1000° gelegenen Umwandlungstemperatur zu.

3. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der einfachen, verzwilligten und faserigen Quarze in Cristobalit bei ca. 1450° ist von der Größe der Oberfläche abhängig und daher bei der faserigen Form am größten.

4. Bei genügend schneller Erhitzung scheint sich der Schmelzpunkt des β -Quarzes realisieren zu lassen; da Quarz bei Temperaturen oberhalb 1000° gegenüber Cristobalit instabil ist, so dürfte sein Schmelzpunkt unterhalb des von β -Cristobalit — also $T < 1685^{\circ}$ — liegen.

5. Die endgültige Aufstellung eines Zustandsdiagramms des Systemes SiO_2 ist wegen des Auftretens labiler Formen und der möglichen Überschreitung der jeweiligen Zustandsfelder zurzeit nicht möglich. Es wurde versucht, die von G. TAMMANN aufgestellte Klassifikation polymorpher Kristalle und die neue Theorie von A. SMITS über die Erscheinung Allotropie auf das System SiO_2 anzuwenden.

Berlin-Charlottenburg, Chemisch-technische Versuchsanstalt bei der kgl. Porzellanmanufaktur.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. November 1912.