

Über das chemische Verhalten der verschiedenen Modifikationen der Kieselsäure.

Von

ROBERT SCHWARZ.

Die polymorphen Formen der Kieselsäure, Quarz, Tridymit und Cristobalit sind bisher eingehender nur in physikalisch-mineralogischer Hinsicht untersucht worden. Über ein verschiedenes chemisches Verhalten ist bislang nichts Näheres bekannt. Entsprechend den Modifikationen des kohlensauren Kalkes, Kalkspat, Arragonit und Valerit, die sich nach den Untersuchungen von MEIGEN¹ Salzlösungen gegenüber verschieden verhalten, konnte man auch bei der Kieselsäure Unterschiede in Art und Geschwindigkeit der Umsetzung mit anderen chemischen Verbindungen erwarten. Zur Durchführung vergleichender Versuche waren größere Mengen Tridymit erforderlich. Da das natürliche Mineral ziemlich selten ist und schwer zu beschaffen war, wurde die künstliche Darstellung vorgezogen. G. ROSE² 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 Tridymit erkennen ließ. Auch erhielt er Tridymit, wenn er Quarzpulver mit Natriumphosphat zusammen schmolz und die Schmelze mit Salzsäure auslaugte. Seine Versuche wurden in neuerer Zeit von L. DAY³ bestätigt, der ebenfalls Tridymit erhielt, wenn er fein gepulverten Quarz einige Tage lang auf 1200° erhitzte. Mir ist es nicht gelungen, nach diesen Methoden Quarz in Tridymit überzuführen. Vielmehr hatte das Quarzpulver nach dem Brande im Porzellanofen die Dichte 2.63, der mit Phosphorsalz geschmolzene Quarz die Dichte 2.58. Es war also nur eine sehr geringe Umwandlung eingetreten. Selbst wenn Quarz viermal hintereinander den Brand des Porzellanglattrofens mitgemacht hatte, also rund

¹ Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher u. Ärzte, 1910.

² Sitzungsbericht der Kgl. Preuß. Akademie der Wissensch. Berlin 1869.

³ TSCHERMAKS Mineral. u. petrogr. Mittlg. 26 (1907).

100 Stunden bis auf eine Temperatur von 1450° erhitzt worden war, zeigte er nur eine Abnahme der Dichte bis auf 2.53. — Ich versuchte daher auf anderem Wege Tridymit zu erhalten. Dies gelang, indem ich Natronwasserglas mit der dreifachen Menge Natriumphosphat bei einer Temperatur von etwa 1000° 6 Stunden schmolz, die Schmelze mit Wasser auslaugte, filtrierte und bis zum Verschwinden der Phosphorsäurereaktion auswusch. Der Rückstand hatte die Dichte 2.310. Unter dem Mikroskop betrachtet, bestand der aus sehr gut ausgebildeten sechseitigen Tafeln, die zum Teil miteinander verwachsen waren.

Die dritte Modifikation der kristallisierten Kieselsäure, der Cristobalit, wurde ebenfalls in den Bereich der Untersuchung mit einbezogen. Er entsteht, wenn geschmolzene amorphe Kieselsäure (Quarzglas) längere Zeit auf hohe Temperatur erhitzt wird. Diese Umwandlung ist die Ursache des sogenannten Entglasens des Quarzglases, wie dies zuerst von A. LACROIX¹ festgestellt wurde. Für die Untersuchung an amorpher Kieselsäure benutzte ich durchsichtiges, luftfreies Quarzglas (der Firma Heraeus, Hanau) von der Dichte 2.194. Dieses Quarzglas lieferte mir in fein zermahlenem Zustande zweimal dem Feuer des Porzellanofens ausgesetzt den Cristobalit von der Dichte 2.319. Von Tridymit, der das gleiche spezifische Gewicht besitzt, läßt er sich dadurch unterscheiden, daß er nach kurzem, etwa viertelstündigem Erhitzen auf 250° isotrop wird und dies auch bei schnellem Abkühlen bleibt, im Gegensatz zu Tridymit, der bei der gleichen Behandlungsweise seine Doppelbrechung beibehält.

Von diesen vier verschiedenen Modifikationen wurden nun die Löslichkeitsverhältnisse in Natriumkarbonatlösung, sowie in Flußsäure verschiedener Konzentrationen festgestellt. Um hierbei genau miteinander vergleichbare Resultate zu erzielen, mußte die Korngröße bei jedem Material die gleiche sein. Es wurde eine Korngröße von 0.04 mm gewählt und diese erreicht indem im Achاتمörser fein zerriebene Substanz im SCHÖNESchen Schlämmapparat bei einer Geschwindigkeit von 1.5 mm pro Sekunde geschlämmt und der übergegangene Anteil von den feineren Teilchen durch Schlämmen bei einer Geschwindigkeit von 0.2 mm befreit wurde. Die so erhaltene Fraktion wurde zur Untersuchung benutzt. Die Löslichkeit von Quarz und Tridymit in 5% iger Natriumkarbonatlösung bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen zeigte keine großen Unterschiede. Es löste sich

¹ F. E. WRIGHT, *Z. anorg. Chem.* 68 (1910), 406.

Quarz	2.11 %
Tridymit	2.77 „

Bei weitem größere Differenzen stellten sich bei der Behandlung mit Flußsäure heraus. Diese geschah folgendermaßen: Etwa 1 g Substanz wurde in einer großen Platinschale mit 100 ccm 5%iger Flußsäure versetzt und 30 Minuten auf dem Wasserbade unter ständigem Rühren mit einem Platinspatel digeriert, unter Benutzung eines Zelluloidtrichters filtriert und der Rückstand gewogen. Dabei löste sich:

Quarz	30.1 %
Tridymit	76.3 „
Cristobalit	74.3 „
Amorphe SiO_2	96.6 „

Da anzunehmen war, daß bei Benutzung einer noch verdünnteren Säure die Löslichkeitsunterschiede noch größer sein würden, wurde bei einem zweiten Versuch 1 Stunde lang mit 1%iger Flußsäure behandelt, und zwar wurde, um eine Konzentration der Säure zu vermeiden, von 20 zu 20 Minuten das verdampfte Wasser ersetzt. Dabei ergab sich folgende Löslichkeit für

Quarz	5.2 %
Tridymit	20.3 „
Cristobalit	25.8 „
Amorphe SiO_2	52.9 „

Cristobalit steht somit ebenso wie physikalisch auch in seinem chemischen Verhalten dem Tridymit sehr nahe, während Quarz und amorphe Kieselsäure erheblich davon abweichen.

Es geht aus dieser Untersuchung hervor, daß die verschiedenen Modifikationen der Kieselsäure auch in chemischer Hinsicht ein verschiedenes Verhalten zeigen, und zwar neigt bei den angeführten Reaktionen die stabile Form, der Quarz, gegenüber den bei gewöhnlicher Temperatur labilen Formen am wenigsten zur Umsetzung.

Freiburg i. B., Chemisches Laboratorium der Universität, Abt. der naturw.-math. Fakultät.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Mai 1912.
