

Ueber die physikalisch-chemische Einwirkung
von Schwefelsäure und Salzsäure auf Heulandit
und über ein leicht zu gewinnendes, krystallisirtes
Siliciumdioxyd.

Von

F. Rinne in Hannover.

Mit 4 Figuren.

Von den physikalischen Erscheinungen, welche die chemische Umsetzung zwischen einer Flüssigkeit und einem krystallisirten Körper begleiten, sind ausser den Wärmeverhältnissen besonders die Gestaltveränderungen untersucht, welche die feste Substanz erleidet. Man weiss, dass eine chemische Reaction bei Krystallen nach verschiedenen Richtungen verschieden schnell fortschreitet und eckige Ätzkörper aus Krystallkugeln herausarbeitet, dass an den natürlichen Krystallkanten Flächen angeätzt werden und auf den Krystallflächen selbst für die Symmetrie der letzteren kennzeichnende Ätzfiguren entstehen.

Es war dem Verfasser von Interesse zu sehen, dass bei bestimmten chemischen Vorgängen an einem krystallisirten Körper auch bemerkenswerthe andere physikalische Veränderungen, und zwar mit Hilfe des polarisirten Lichtes erkannt werden können¹.

¹ Ein interessantes Beispiel dafür, dass in Begleitung chemischer Einwirkung auch physikalische Umänderungen sich vollziehen, finde ich in der Angabe von FOURÉ (Bull. d. l. soc. franç. de min. 1892. 196), nach welcher dunkler, zweiaxiger Glimmer aus Trachyt beim Kochen mit HCl entfärbt und optisch einaxig wird.

Es beziehen sich die hier zu schildernden Erscheinungen auf die Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure auf Zeolithe. Ein schönes, für Demonstrationen gut geeignetes Material liefert der Heulandit $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} + 6\text{H}_2\text{O}$. Es wurde das Vorkommen vom Berufjord in Island für die Versuche benutzt. Die Zerlegung des Minerals mit Säuren geht so langsam vor sich, dass man die physikalischen Begleiterscheinungen mit grosser Bequemlichkeit studiren kann.

Es sei zunächst über das Verhalten des Heulandit gegen wasserfreie Schwefelsäure berichtet. Der Zeolith wird durch solche Säure nicht in Sulfate und Kieselsäure zerlegt, vielmehr gliedert wasserfreie Schwefel-

säure aus dem chemischen System $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} + 6\text{H}_2\text{O}$ nur $2\text{H}_2\text{O}$ heraus, so dass $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} + 4\text{H}_2\text{O}$ als fester, krystallisirter Körper sich bildet, eine Verbindung, der gegenüber die erwähnte Säure wirkungslos ist, so dass man sie geradezu als ein Erhaltungsmittel für die sonst sehr empfindliche Substanz $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} + 4\text{H}_2\text{O}$ bezeichnen kann. Durch den Austritt von $2\text{H}_2\text{O}$ ist mithin die chemische Natur des Zeoliths sehr geändert.

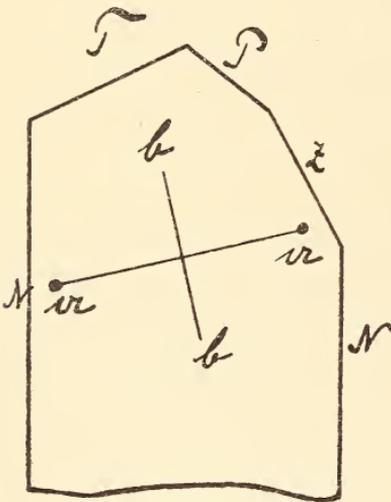


Fig. 1.

Der Vorgang spielt sich folgendermaassen ab. Man benutzt zweckmässig sehr dünne Spaltblättchen des Heulandits parallel $\infty P \infty$ (010), bringt sie auf den Boden eines mit wasserfreier Schwefelsäure gefüllten Glasnäpfchens mit abgeschliffenem und eingefettetem Rande und bedeckt das Gefäss durch eine passende kleine Glasscheibe, z. B. mit einem Objectträgerglase.

Fig. 1 giebt, unter Fortlassung kleiner optischer Störungserscheinungen, das Bild eines solchen Blättchens. Die Auslöschungsrichtungen sind eingetragen. Im convergenten, polarisirten Lichte erkennt man das Interferenzcurvensystem um die erste, positive Mittellinie.

Bei der Berührung des Blättchens mit der Schwefelsäure

vollziehen sich sofort ausserordentlich starke Umänderungen in den optischen Eigenschaften des Krystalls. Zeigte das Blättchen Graublau erster Ordnung, wie es bei nicht zu dicken Platten meist der Fall ist, so erscheinen alsbald vom Rande her hellere Polarisationsstreifen, denen bald farbige folgen. Auch von etwaigen Sprüngen aus wandern solche Zonen in's Krystallinnere. Ausserordentlich farbenprächtig ist die Erscheinung bei Einschaltung eines Gypsblättchens vom Roth erster Ordnung in den Gang der Strahlen, wenn das Mineral auf Gelb oder Blau eingestellt wird. Es ist nicht uninteressant zu beobachten, dass die Wanderung der Polarisationsstreifen von der Kante $T = OP(001) : \infty P \infty (010)$ ¹ langsamer vor sich geht als von den übrigen Umgrenzungslinien. In der Richtung senkrecht auf T scheint mithin die Wasserentziehung langsamer vor sich zu gehen als in anderen.

Die Farbensäume wandern nun weiter in's Innere, umschliessen erst grössere, allmählich dann kleiner werdende Inseln unangegriffener Substanz, bis schliesslich die Umänderung über die ganze Platte sich erstreckt. Bei Anwendung rauhender Schwefelsäure tritt dies nach einigen Stunden ein.

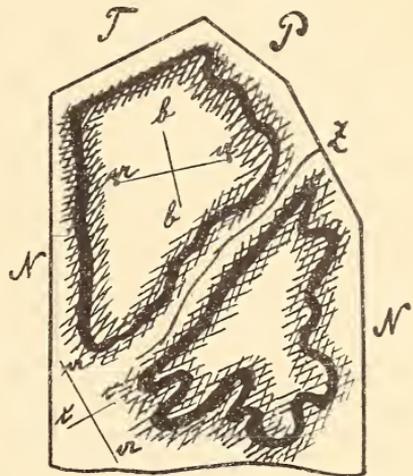


Fig. 2.

Die genauere optische Untersuchung zeigt, dass bei dem beschriebenen Vorgange sich der Winkel der optischen Axen zunächst allmählich verkleinert, auf 0° herabgeht, um sich dann in einer Ebene ungefähr senkrecht zu seiner früheren zu öffnen. Der Streifen, in welchem der Axenwinkel 0° beträgt, hebt sich im gewöhnlichen, polarisirten Lichte durch seine schwarze Farbe heraus (Fig. 2), bei Anwendung des Gypsblättchens durch sein Roth erster Ordnung. Die Vergrösserung des Winkels der optischen Axen geht in der neuen Axenlage allmählich weiter.

¹ Die Aufstellung des Heulandits wechselt in den verschiedenen Lehrbüchern. Im obigen ist die z. B. in den Lehrbüchern von NAUMANN-ZIRKEL, BAUER, TSCHERMAK benutzte gemeint.

Die Doppelbrechung steigt ausserordentlich, wie an den sich allmählich einstellenden, strahlenden Polarisationsstößen zu erkennen ist. Bei dieser fortschreitenden Vergrößerung des Winkels der optischen Axen hört die Axe b bald auf, erste Mittellinie zu sein, und wird zur zweiten. Nachdem der Winkel der optischen Axen um diese positive Mittellinie 180° , um die negative also 0° , geworden ist, öffnen sich die Axen um die letztere Bisectrix in einer zur vorigen senkrechten Axenebene, d. h. im seitlichen Pinakoid. Sie erlangen in ihm einen beträchtlichen Abstand. Die optischen Axen haben somit nicht nur eine sehr bedeutende Winkelfläche durchwandert,

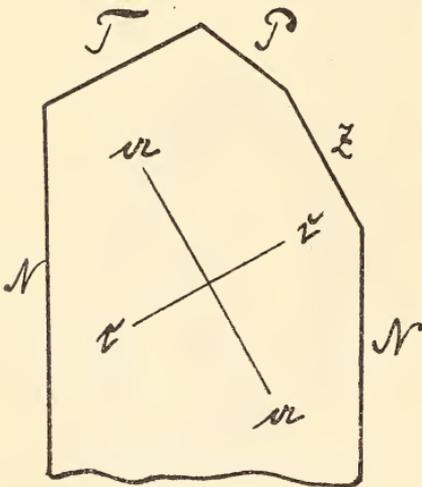


Fig. 3.

sondern sich auch hinter einander in drei ungefähr senkrecht auf einander stehenden Ebenen befunden. Solange die Ebene der optischen Axen noch senkrecht auf dem seitlichen Pinakoid steht, dreht sich überdies bei festliegender positiver Mittellinie die negative Bisectrix im seitlichen Pinakoid. Während nämlich anfänglich die negative Mittellinie einen Winkel von etwa 14° mit der Senkrechten auf Kante $z = 2P(221) : \infty P \infty (010)$ macht,

geht schliesslich eine Auslöschung dieser Kante parallel. Ist diese Lage erreicht (Fig. 3), so hört die Wanderung der Auslöschungsrichtungen auf.

Die Deutung der erwähnten optischen Veränderungen der Heulanditplatten wird durch die Kenntniss der Erscheinungen erleichtert, welche das Mineral beim Erhitzen darbietet. Es ist bekannt, dass der Heulandit beim allmählichen Erwärmen auf 150° $2H_2O$ von seinen 6 verliert und dabei dieselben optischen Umänderungen erkennen lässt, wie sie oben als beim Behandeln der Plättchen mit starker, wasserfreier Schwefelsäure eintretend beschrieben sind. Es ist deshalb wohl der Schluss berechtigt, dass, wie bereits erwähnt, die Säure aus dem Mineral $2H_2O$ herausgliedert. Sie wirkt als Mittel zur

Entziehung chemisch gebundenen Wassers¹ und in der Stärke wie eine Erhitzung auf 150°. Mit der Abgliederung von $2\text{H}_2\text{O}$ schneidet die Wirksamkeit der Säure auf das Mineral ab. Nach vollständigem Vollzug der optischen Umänderung konnte ich die um $2\text{H}_2\text{O}$ entwässerten, in der Schwefelsäure vollständig klar durchsichtig liegenden Blättchen, die eine Pseudomorphose von $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_6 \text{O}_{16} + 4\text{H}_2\text{O}$ nach Heulandit ($\text{Ca Al}_2 \text{Si}_6 \text{O}_{16} + 6\text{H}_2\text{O}$) darstellen, viele Tage ohne Veränderung ihres optischen Zustandes beobachten.

In Anbetracht der Lage der Auslöschungsrichtungen auf den Blättchen parallel und senkrecht zur Kante $z : \infty P \infty (010)$ des vormaligen Heulandits könnte man vielleicht das rhombische System für die wasserärmere Substanz $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_6 \text{O}_{16} + 4\text{H}_2\text{O}$ annehmen.

Es bezogen sich die geschilderten Vorgänge auf Spaltblättchen, welche im polarisirten Lichte keinen Zerfall in verschiedene, optisch von einander abweichende Sectoren zeigen. Es sind das Blättchen, welche dicht an der natürlichen $\infty P \infty (010)$ -Fläche des Heulandits abgespalten sind. Blättchen, die aus dem Innern eines Krystalls stammen, zeigen bekanntermaassen Feldertheilungen in ausgesprochenem Maasse derart, dass jede umgrenzende Fläche einen Sector in's Innere des Krystalls schickt. Ausserdem hat man natürlich noch den Sector, welcher von der $\infty P \infty (010)$ -Fläche selbst ausgesandt wird, als mittleres Feld, ausgenommen in dem Falle, dass das Plättchen gerade durch die Krystallmitte geht, wo die beiden $\infty P \infty (010)$ -Sectoren mit ihren Spitzen sich berühren.

In wasserfreier Schwefelsäure erleiden solche feldergetheilten Blättchen eine im Wesentlichen gleiche Umänderung, wie die aussen vom Krystall abgespaltenen Platten, die eben nur die Aussenfläche des $\infty P \infty (010)$ -Sectors umfassen. Wie aber bereits im Anfangszustande der Behandlung mit Schwefelsäure die einzelnen optischen Felder verschieden sind, so vollzieht sich in ihnen die optische Umänderung zwar im

¹ In dies. Jahrb. 1892. I. p. 24 habe ich bereits darauf hingewiesen, dass Trockenmittel, wie Ca Cl_2 , Schwefelsäure, dem Heulandit chemisch gebundenes Wasser entziehen. Kleine Anfänge der optischen Umänderung zeigen bereits die frisch gemachten Spaltblättchen. Legt man solche Blättchen in Wasser, so gehen diese Veränderungen wieder mehr zurück.

selben Sinne, aber mit verschiedener Geschwindigkeit, bis schliesslich der Endzustand mit gegen den anfänglichen vollständig umgeänderter Lage der optischen Axen, der Auslöschungsrichtungen und Stärke der Doppelbrechung erreicht ist. Es bleiben auch beim längeren Verweilen der Platten in der Säure noch geringe Störungserscheinungen durch Andeutungen von Feldertheilungen zurück.

Durch Hineinlegen der veränderten Blättchen in Wasser kann man den rückläufigen chemisch-physikalischen Process anbahnen, dem Zeolith das entzogene Wasser wieder zuführen und damit auch den früheren optischen Zustand wieder herstellen. Es liegt dann wieder Heulandit $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_6 \text{O}_{16} + 6\text{H}_2\text{O}$ vor.

Ganz anders wie gegen wasserfreie verhält sich Heulandit gegen gewässerte Schwefelsäure.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt weit kräftiger auf den Zeolith ein als starke. Er wird durch sie in Sulfate und Kieselsäure zerlegt. Die kräftigere Wirkung gerade der verdünnten Säure lässt sich am anschaulichsten wohl durch die Annahme der Ionenbildung erklären.

Da Salzsäure ebenso auf den Heulandit einwirkt wie verdünnte Schwefelsäure, natürlich mit dem Unterschiede, dass sich an Stelle von Sulfaten Chloride bilden, so sei über ihre Einwirkung hier berichtet, zumal da die Beobachtung des Processes nicht durch die Bildung von Gypsnadeln, die sich bei Benutzung von Schwefelsäure auf dem Blättchen niederschlagen, gestört wird.

Heulanditspaltblättchen nach $\infty P \infty$ (010) lassen nach mehrstündigem Lagern in Salzsäure allmählich in ihrer Doppelbrechung nach. Die Umänderung vollzieht sich vom Rande aus, schreitet lappenförmig in's Innere, bis schliesslich auch der letzte Kern polarisirender Heulanditsubstanz verschwunden ist. Den nämlichen Erfolg erreicht man schneller, wenn man die Blättchen in Salzsäure einige Stunden gelinde erwärmt. Fig. 4 giebt die Erscheinung eines so behandelten Plättchens.

Man erkennt die Lage der Auslöschungsrichtungen nur schwierig, und konnte ich sie deshalb nicht ganz genau be-

stimmen, weil senkrecht auf der Platte eine Mittellinie mit nur kleinem Axenwinkel steht und die Doppelbrechung schwach ist. Auch im convergenten, polarisirten Lichte tritt das Interferenzcurvensystem, wenn auch sehr deutlich, nur mit breiten Interferenzstreifen heraus. Die Platten sind nicht einheitlich, besitzen vielmehr ähnlich dem unveränderten Heulandit Feldertheilungen, die man sogar zuweilen im gewöhnlichen Lichte bemerkt, wenn die Blättchen noch in der Säure liegen. Sectors, welche von T ausgehen, sind klar, im Übrigen sind solche Plättchen leicht weisslich getrübt. In den T-Sectors herrscht fast Einaxigkeit; die übrigen Stellen sind deutlicher zwei-axig. Die Doppelbrechung ist negativ im Gegensatz zum Heulandit, der auf $\infty P\infty$ (010) positive Doppelbrechung zeigt.

Betrachtet man die Blättchen von der schmalen Seite her, so erkennt man die Doppelbrechung sehr deutlich, und man bemerkt auch hier stets, dass die Plattennormale mit der Axe grösster optischer Elasticität zusammenfällt. Die Polarisationsfarben der mit HCl

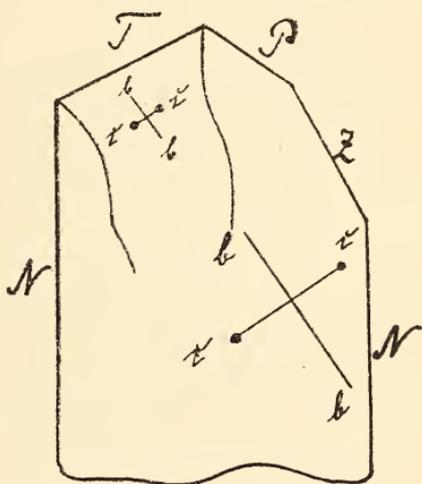


Fig. 4.

behandelten Pulvermassen sind meist weisslichgrau, zuweilen gelblich. Die Doppelbrechung ist also nicht stark.

Diese eigenthümlichen Producte des Kochens von Heulandit mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure wurden zunächst für ein Silicat gehalten. Herr Prof. ESCHWEILER hatte die Güte, die Analyse zu übernehmen, fand indess, dass nur wasserhaltige Kieselsäure vorliegt, $SiO_2 + x H_2O$.

Seine Angaben sind folgende: Lufttrockener Heulandit (mässig fein gepulvert) wurde auf dem Wasserbade 7 Stunden mit einem grossen Überschuss 20-procentiger Salzsäure erwärmt. Die Schale war, um das Abdampfen zu verhindern, mit einem Uhrglase bedeckt.

Die Salzsäure entzog dem Mineral 15,43 % Al_2O_3
und 8,83 % CaO .

Der ungelöste Rückstand erwies sich als fast reine Kieselsäure. Prüfung mit Fluorammon ergab nur noch 0,33 % Basen. Bei einem zweiten Versuche zeigte eine durch 24stündiges Kochen erhaltene Kieselsäure bloss Spuren von Basen. Die durch Kochen mit Salzsäure aus Heulandit erhaltene Kieselsäure wurde bei 120° getrocknet und dann weiter erhitzt. Es ergab sich bei einer

Erhitzung von 6 Stunden auf 170°	ein Gewichtsverlust von 1,09 %
„ „ 36 „ „ 180—190°	„ „ 3,39 „
„ „ 10 Minuten auf eben sichtbares Glühen	„ „ 2,76 „
„ „ auf dem Gebläse bis zur Gewichtsconstanz	„ „ 1,49 „
	8,73 %

Durch Eindampfen mit Salzsäure aus Heulandit erhaltene Kieselsäure ergab die entsprechenden Zahlen 1,78 % + 3,13 % + 2,59 % + 1,30 % = 8,80 %. Der Gewichtsverlust ist immer auf das bei 120° getrocknete Material bezogen.

Es liefert hiernach das Kochen von Heulandit mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure zunächst wasserhaltige Kieselsäure mit wohl erkennbaren und charakteristischen optischen Eigenschaften, wie sie oben geschildert sind.

Auch wenn man die Plättchen mehrmals mit Salzsäure zur Trockne dampft, bleibt ihre optische Erscheinung dieselbe. Erhitzt man sie auf glühendem Platinblech oder selbst im Bunsenbrenner bis zur Rothgluth, so findet man immer noch nach dem Erkalten die nämlichen optischen Erscheinungen. Nur scheint die Doppelbrechung etwas stärker zu werden, wie man an den kräftiger heraustretenden Interferenzcurven erkennt.

Mit dem Erhitzen geht aus den Plättchen aber auch Wasser fort, und schliesslich liegt nur SiO_2 vor. Man hat also hier eine dem Mineralogen interessante Substanz, krystallisirtes SiO_2 auf höchst einfache Weise, durch Kochen des Heulandits mit Salzsäure und starkes Erhitzen des Rückstandes, erhalten.

Da der in Rede stehende Körper in krystallisirtem Zustande ist, fordert er zum Vergleich mit den bislang bekannten krystallisirten Modificationen von SiO_2 auf.

Fasst man seine optischen Eigenschaften zusammen und betrachtet die frühere $\infty P \infty$ (010)-Fläche des Heulandits, nach welchem Mineral das jetzt vorliegende SiO_2 eine Pseudo-

morphose bildet, als Basis, so kann man Folgendes sagen. Das in Rede stehende Siliciumdioxid ist optisch zweiachsig, zeigt kleinen Winkel der optischen Axen, dessen Grösse auf den einzelnen Bezirken der Basis verschieden ist. Die erste Mittellinie steht senkrecht zur Basis. Die Substanz ist negativ, mässig stark doppelbrechend.

Das spec. Gew. fand Prof. PASCHEN zu 2,143. Es wurde diese Zahl an reichlichem Material (5,4712 g) in der Art gewonnen, dass das SiO_2 -Pulver zunächst in einem Platintiegel mit destillirtem Wasser ausgekocht wurde. Der Tiegel mit Pulver wurde dann an einem Platindraht in Wasser versenkt, nochmals in letzterem gekocht und im Wasser gewogen (W_1). Nachdem der Tiegelinhalt zur Trockne verdampft und gegläht war, ergab die Wägung des Tiegels mit Pulver in Luft W_2 . Nach Entfernung des Pulvers wurde der leere Tiegel in Luft (W_3) und in Wasser (W_4) gewogen. Wenn d die Dichte des Wassers bezeichnet, so ist

$$\text{Spec. Gew.} = \frac{W_2 - W_3}{W_2 + W_4 - W_3 - W_1} d,$$

im vorliegenden Falle wie erwähnt = 2,143.

Da das Gewicht des Pulvers bei dieser Methode erst nach dem Auskochen ermittelt wird, ist ein Substanzverlust nicht möglich und das Ergebniss als genau anzusehen.

Unter Berücksichtigung der neueren Untersuchungen von MICHEL-LÉVY und MUNIER-CHALMAS über krystallisirtes SiO_2 kann man bekanntlich mit MALLARD von Modificationen dieser Substanz unterscheiden:

1. Die mit dem spec. Gew. von etwa 2,65. Hierher rechnen die Mineralien Quarz (optisch positiv, einachsig), Chalcidon (optisch positiv, zweiachsig mit kleinem Axenwinkel), Quarzin, Lutecit (letztere beiden ident mit Chalcidon, nur nach anderen Richtungen faserig verlängert).
2. Die mit dem spec. Gew. von etwa 2,2. Hierher gehören als nicht gleiche Modificationen Tridymit (bei gewöhnlicher Temperatur rhombisch, optisch zweiachsig mit positiver Doppelbrechung, über 130° optisch einachsig mit positiver Doppelbrechung), ferner Cristobalit (bei gewöhnlicher Temperatur einachsig, negativ doppelbrechend, über 175° isotrop).

Das aus Heulandit leicht zu gewinnende SiO_2 gehört seinem specifischen Gewichte nach zur zweiten Gruppe, erinnert in seinen optischen Verhältnissen, besonders durch seine Feldertheilungen auf der Basis, im Besonderen etwas an Tridymit, ist aber von diesem positiv doppelbrechenden Mineral durch negative Doppelbrechung deutlich und leicht zu unterscheiden. Ausserdem wird das künstlich gewonnene SiO_2 bei 130° und auch bei Temperaturen bis 400° nicht einaxig, wie Tridymit, vielmehr eher etwas stärker doppelbrechend auf der Basis, als bei gewöhnlicher Temperatur es der Fall ist.

Der Cristobalit ist wie das aus Heulandit gewonnene SiO_2 optisch negativ. Indess ist eine Vereinigung dieser beiden Körper schon deshalb nicht möglich, weil Cristobalit bei 175° isotrop wird, das neu gewonnene SiO_2 nicht, wie man natürlich am besten an Blättchen senkrecht zur Basis beobachtet.

Hiernach scheint der Schluss berechtigt, dass man in dem durch Behandeln von Heulandit mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure und Glühen des Rückstandes erhaltenen SiO_2 eine besondere Modification des Siliciumdioxyds vor sich hat.

Ob vielleicht SCACCHI'S Granulin vom Vesuvkrater eine dem in Rede stehenden, neuen Körper nahestehende Substanz ist, kann erst nach einer weiter als bisher geführten, besonders optischen Untersuchung des Granulins entschieden werden. SCACCHI selbst vermuthete, dass Granulin Tridymit sei.

Natürlich liefert nicht nur Heulandit die oben beschriebene Art von krystallisirtem SiO_2 .

Mineral.-geologisches Institut der Technischen Hochschule zu Hannover.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1896

Band/Volume: [1896](#)

Autor(en)/Author(s): Rinne Friedrich

Artikel/Article: [Ueber die physikalisch-chemische Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure auf Heulandit und über ein leicht zu gewinnendes, krystallisirtes Siliciumdioxyd. 139-148](#)