

Bomben wurden nun 12 Stdn. auf 200° (*p*-Toluidin-Dampf) erhitzt, die druckfreien Bomben geöffnet, das Reaktionsgemisch im Vak. vom Methylbutinol befreit und in genügend Äther gelöst. Beim Einengen der ätherischen Lösung schied sich der Hauptteil des nicht umgesetzten Phenols ab; der Rest wurde nach Verdünnen mit Äther durch Durchtropfen von 0.5-proz. Kalilauge herausgeholt und wiedergewonnen. Die Ätherlösung wurde mit NaCl getrocknet, eingedampft und der Rückstand bei 0.01 mm fraktioniert. Nach einem bei 110—130° (Luftbad) übergehenden Vorlauf erhielten wir eine Fraktion bei 160—180°, die in Äther gelöst, durch eine Säule von bei 140—150° getrocknetem Calciumcarbonat (praeцип. puriss. Merck) gegossen und mit Äther nachgewaschen wurde. Die Ätherlösung wurde eingedampft und der Rückstand bei 150—160° (Luftbad) und 0.005 mm übergetrieben. Nun wurde in wenig Äther gelöst, mit Petroläther bis zur Trübung versetzt, angeimpft, 2 Tage im Eisschrank stehengelassen, die ausgeschiedenen Krystalle abgetrennt, im Hochvakuum übergetrieben und aus wenig Wasser umgelöst. Ausb. 0.09 g, Schmp. 106—107°; im Gemisch mit natürlichem Luvangetin trat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.

1.476 mg Sbst.: 1.05 ccm *n*/30-Na₂S₂O₃ (Vieböck).

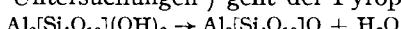
C₁₆H₁₄O₄. Ber. CH₈O 12.02. Gef. CH₈O 12.26.

27. Erich Thilo und Ulrich Schwarz: Chemische Untersuchungen von Silicaten, XI. Mitteil.): Über weitere Versuche mit dem Pyrophyllit Al₂[Si₄O₁₀](OH)₂ und den Vergleich seiner Reaktionen mit denen des Talkes Mg₃[Si₄O₁₀](OH)₂.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. Dezember 1940.)

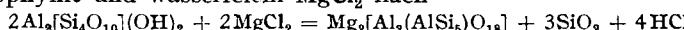
Nach früheren Untersuchungen¹⁾ geht der Pyrophyllit gemäß



von etwa 400° ab unter Abgabe eines Moleküls Wasser in „wasserfreien Pyrophyllit“ über, der nach Ausweis seines Röntgendiagrammes dasselbe (allerdings ein wenig aufgeweitete) Gitter wie der Pyrophyllit selbst hat. Erst von 1150° ab zersetzt sich der wasserfreie Pyrophyllit — im weiteren mit Py — bezeichnet — unter Bildung von Mullit und zunächst amorphem Siliciumdioxyd



welches aber von etwa 1200° an in Cristobalit übergeht. Durch Löslichkeitsversuche ergab sich, daß die Umwandlung von wasserfreiem Pyrophyllit in Mullit und SiO₂ über eine amorphe Phase verläuft, d. h. also unter Zerstörung des Py-Gitters vor sich geht. Außerdem wurde gezeigt²⁾, daß bei etwa 800° aus Pyrophyllit und wasserfreiem MgCl₂ nach



neben SiO₂ und HCl Cordierit entsteht, daß aber bei derselben Temperatur mit wasserfreiem CoCl₂ nach

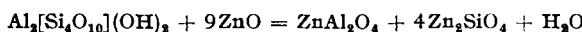


¹⁾ X. Mitteil.: R. Schober u. E. Thilo, B. **73**, 1219 [1940]; in den Sonderdrucken der X. Mitteil. sind folgende sinnentstellende Druckfehler zu berichtigen: S. 1237, 6. Zeile v. u., lies „Aufwachungen“ statt „Auswaschungen“ und „0.2 mm“ statt „9.2 mm“.

²⁾ E. Thilo u. H. Schünemann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **230**, 321 [1937].

²⁾ E. Thilo u. H. Schünemann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **230**, 375 [1937].

Cobaltspinell neben Kieselsäure und HCl gebildet wird. Mit ZnO bildet sich³⁾ entsprechend bei 1000° nach



Zinkspinell, Zinkorthosilicat und Wasser.

Jetzt sollte untersucht werden, einerseits, wie sich MgO und CuO gegen Pyrophyllit verhalten, und andererseits, wie CoCl₂ mit Pyrophyllit reagiert, wenn für Ausschluß von Wasser gesorgt wird. Es wurde erwartet, hierbei einen Hinweis darauf zu finden, warum das Talkgitter schon von etwa 900° ab⁴⁾, das Gitter des Pyrophyllits, das dem des Talk vollkommen analog gebaut ist, dagegen erst über 1100° zerfällt.

Als Ausgangsmaterial diente der schon früher beschriebene^{1,2,3)}, sehr reine Pyrophyllit von Indian Gulch. Für die im folgenden beschriebenen Versuche wurde er durch Glühen auf 800° bis zur Gewichtskonstanz entwässert und hatte dann die Zusammensetzung SiO₂ 70.25%; Al₂O₃ 29.72% (theor. 70.21% bzw. 29.79%). Von allen Präparaten wurden Debye-Aufnahmen mit Eisenstrahlung gemacht, die erhaltenen Filme genau vermessen und mit denen von Vergleichsaufnahmen verglichen⁵⁾.

A. Versuche mit MgO.

Das Verhalten des Py⁻ gegen MgO wurde in der Weise geprüft, daß Py⁻ mit aus MgCO₃ durch Glühen hergestelltem MgO in bestimmtem Verhältnis in der Achatreibschale fein vermischt und dann in einen Rose-Tiegel mit dem Pistill eingedrückt wurde. Dieser Tiegel wurde in einen vorgeheizten elektrischen Ofen gebracht; nach jeweils 1-stdg. Glühen wurde die Masse wieder gepulvert, wieder geglüht, wieder gepulvert, usw. Nicht umgesetztes MgO wurde aus den Präparaten mit NH₄Cl-Lösung herausgewaschen.

1. Mol.-Verhältnis Py⁻ : MgO = 1 : 5.

a) Bei 930° liegt der Py⁻ nach 5-maligem Glühen zum größten Teil noch unverändert vor. Deutlich nachweisbar ist aber Magnesiumspinell. Daraus treten auf den Röntgendiagrammen einige neue Linien auf, die sich zum größten Teil mit den Linien der früher beschriebenen⁴⁾ Magnesium-metasilicat-Modifikationen M₁ und M₂ decken, welche bei der Zersetzung von Talk als erste krystallisierte Produkte auftreten. (Volle Identität ist zwar nicht vorhanden, aber, wie schon von Thilo und Rogge beobachtet wurde, ist die Linienlage der anscheinend instabilen M₁- und M₂-Modifikationen des MgSiO₃ in recht weitem Maße von der Anwesenheit von Fremdbestandteilen, besonders von Al₂O₃, abhängig.) Daß es sich bei dem neu auftretenden Stoff um ein Metasilicat handelt, geht daraus hervor, daß er sich durch Salzsäure aus dem Gemisch nicht herauslösen läßt.

Nach 20-maligem Glühen war die Reaktion weiter fortgeschritten, eine vollständige Umwandlung des Py⁻ hatte aber auch hier noch nicht stattgefunden.

b) Bei 1080° verschwinden nach 12 Stdn. die Linien des Py⁻ im vorher auf 930° erhitzten Präparat vollständig. Im Präparat befindet sich neben Spinell und Metasilicat als neues Produkt Mullit. Auch ohne Vor-

³⁾ E. Thilo, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **212**, 369 [1933].

⁴⁾ E. Thilo u. G. Rogge, B. **72**, 341 [1939].

⁵⁾ Auf eine tabellarische Wiedergabe der vermessenen Filme wird hier verzichtet, da sie in der Dissertation von U. Schwarz, Berlin 1939, ausführlich abgedruckt sind.

erhitzen auf 930° war der Py- nach 10-stdg. Erhitzen auf 1080° vollkommen zu Spinell, Metasilicat und Mullit umgewandelt.

c) Bei 1240° trat nach 6 Stdn. in dem vorher 20 Stdn. auf 930° erhitzen Präparat noch Cristobalit auf. Die Metasilicatlinien waren auf den sehr linienreichen Diagrammen nicht mehr zu erkennen. Die erwartete Umwandlung der M₁- und M₂- in die Mesoenstatit-Modifikation ließ sich daher bei Gegenwart der anderen Umsetzungsprodukte nicht nachweisen.

2. Mol.-Verhältnis Py- : MgO = 1 : 10.

a) Bei 930° bilden sich nach 15-maligem Glühen hauptsächlich Mg-Spinell und Olivin Mg₂SiO₄. Kleine Mengen Metasilicat scheinen anwesend zu sein, Mullit ist sehr fraglich.

b) Bei 1080° sind nach 40-stdg. Glühen in der Hauptsache Spinell und Orthosilicat, Mullit und Cristobalit nur in ganz untergeordneten Mengen vorhanden. Beim Kochen mit Salzsäure verschwindet der Olivin; Spinell und daneben wenig Mullit und Cristobalit bleiben unverändert.

c) Das vorher mit 5 Mol. MgO bei 930° und 20-maligem Glühen hergestellte Präparat, das neben unzersetztem Py- nur Spinell und Metasilicat enthielt, wurde erneut mit 10 Mol. MgO vermischt und 10 Stdn. bei 1080° geglüht. Dabei verschwand das Metasilicat. Im Produkt befand sich neben hauptsächlich Spinell und Olivin wenig Mullit.

Bei keinem der bisher beschriebenen Versuche wurde die Bildung von Cordierit beobachtet, die, wie früher beschrieben²⁾ mit wasserhaltigem Pyrophyllit und MgCl₂ nach der Gleichung

$$2\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 + 2\text{MgCl}_2 = \text{Mg}_2[\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})] + 3\text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$$
 schon bei 800° spielend leicht eintritt. Um zu kontrollieren, ob die Cordieritbildung an das Mol.-Verhältnis gebunden sei, wurden Versuche im

3. Mol.-Verhältnis Py- : MgO = 1 : 1

ausgeführt.

a) Bei 950° entstand aber nach 4 Stdn. bei geringfügiger Gesamtumsetzung keine Spur von Cordierit; auch

b) bei 1060° bildeten sich nach 6 Stdn. unter völliger Umsetzung des Py- nur Spinell, Mullit und wenig Cristobalit. Cordierit wurde auch hier nicht beobachtet.

Auch beim Mol.-Verhältnis 1:1 treten daher als erstes Produkt Spinell und daneben Mullit (und Cristobalit) auf. Die Bildung des Cordierits ist daher nicht an das Mol.-Verhältnis gebunden, sondern sie hängt, wie weiter unten gezeigt wird, von der Anwesenheit des als Schmelzmittel wirkenden MgCl₂ ab. Da allerdings noch die Möglichkeit bestand, daß der Cordierit zwar doch als erstes Produkt aus Py- und MgO entstand, durch überschüssiges MgO aber vielleicht umgesetzt wurde, wurden Versuche mit Cordierit und MgO im

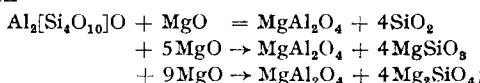
4. Mol.-Verhältnis Cordierit : MgO = 1 : 10

angesetzt. Es ergab sich, daß bei 810°, 900°, 950° und 1080° noch keine Einwirkung der beiden Substanzen aufeinander stattfindet. Erst von 1150° ab entstehen nach 6 Stdn. kleine Mengen von Olivin. Bei 1200° sind nach 8 Stdn. Olivin und Spinell neben unzersetztem Cordierit deutlich zu erkennen. Die Reaktion dürfte nach



ablaufen und steht im Einklang mit den Befunden von C. Booth und W. J. Rees⁶⁾, nach denen aus Schmelzen von Cordierit mit MgO Forsterit und Spinell entstehen. Hiernach setzt die Reaktion zwischen MgO und Cordierit aber erst bei so hohen Temperaturen ein, daß bei der Reaktion zwischen Py⁻ und MgO ein primäres Auftreten von Cordierit und seine Wiederzersetzung sehr unwahrscheinlich sind. Andererseits bildet sich nach E. Dittler und A. Köhler⁷⁾ Cordierit auch aus Spinell und SiO₂ bzw. aus MgCO₃, Al₂O₃ und SiO₂ in der Schmelze bei 1400—1500°. Eigene Versuche bei 1050—1200° unter Zusatz von WO₃ als Schmelzmittel ergaben aber keine Cordieritbildung.

Als Ergebnis der Versuche mit MgO sei hervorgehoben: im Gegensatz zu reinem Pyrophyllit, der sich erst von etwa 1150° ab zersetzt, findet bei Gegenwart von MgO die Zersetzung des Py⁻ schon von etwa 900° ab, also bei der gleichen Temperatur wie die Zersetzung des Talk, statt. Als erstes Produkt bildet sich stets Mg-Spinell und daneben je nach der angewandten MgO-Menge freie Kieselsäure, Metasilicat oder Orthosilicat nach den Gleichungen



daneben läuft die Umwandlung des Py⁻ in Mullit und Kieselsäure ab nach
 $3\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{O} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 10\text{SiO}_2$.

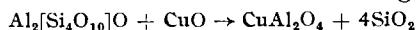
Auch diese Umwandlung findet bei Gegenwart von MgO bei tieferen Temperaturen (1060°) statt als bei reinem Py⁻ (1150°).

Ein Versuch über die Reaktion zwischen

5. Mullit und MgO im Mol.-Verhältnis 1:10 ergab anschließend, daß sich der Mullit bei 1080° und 12-stdg. Glühen zu einem großen Teil in Spinell und Olivin umsetzt.

B. Versuche mit CuO.

Da die früher mit rein chemischen Mitteln angestellten Versuche über die Reaktion von Pyrophyllit mit CuO⁸⁾ zu keinem eindeutigen Ergebnis geführt hatten, wurden analoge Versuche jetzt nach dem oben für MgO angegebenen Verfahren wiederholt. Es ergab sich, daß Pyrophyllit mit 10 Mol. CuO nach 6 Std. schon von 950° ab fast vollständig nach der Gleichung



durchreagiert, wobei sich Kupferspinell und Kieselsäure bilden. Bei 800° war eine Umsetzung noch nicht festzustellen. Die Kieselsäure liegt schon bei 980° hauptsächlich als Cristobalit vor. Das CuO wirkt also, wie es ähnlich schon S. Kondo, T. Yamauchi und Y. Konishi⁹⁾ für CuS und andere Stoffe bei der Umwandlung von Quarzit in Cristobalit und T. Nakai und Y. Fukami¹⁰⁾ für CuO bei der Umwandlung von Quarz in Cristobalit fanden, als sehr wirksamer Katalysator bei der Krystallbildung oder Krystallumwandlung von SiO₂.

Ähnliches fanden auch C. W. Parmelee und L. R. Barrett¹⁰⁾ bei der Zersetzung von Pyrophyllit bei Gegenwart von 2^{1/2}—5 Mol. V₂O₅ oder WO₃.

⁶⁾ Carnegie Scholarship Mem. **26**, 57 [1937] (C. 1938 I, 3514).

⁷⁾ Zbl. Mineral. Geol. Abt. A. **1938**, 149.

⁸⁾ Journ. chem. Ind. Japan. suppl. ind. **40**, 235, B [1937] (C. 1938 I, 4221).

⁹⁾ Ebenda **39**, 228, B [1936] (C. 1936 II, 4102).

¹⁰⁾ Journ. Am. ceram. Soc. **21**, 388 [1938].

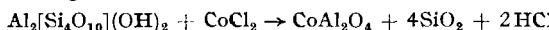
bei 1000°. Auch hier lag das SiO_2 schon in Form von Cristobalit vor, gegenüber der Cristobalitbildung, die bei reinem Pyrophyllit erst bei etwa 1200° auftritt.

Das aus CuO und Py^- bei 950° entstandene Produkt ließ sich mit HCl nur schwer von überschüssigem gesinterten CuO befreien. Dies gelang aber leicht, wenn zu dem in Salzsäure aufgeschlämmten Reaktionsgut einige Zinkstangen zur Reduktion des CuO gegeben wurden; das dabei gebildete Cu ließ sich dann ohne Schwierigkeit mit verd. Salpetersäure herauslösen.

Als Resultat der Versuche mit CuO ergab sich somit, daß auch mit diesem Zusatz der Py^- bei tieferer Temperatur zersetzbare ist, als der reine Py^- . Als Reaktionsprodukt tritt neben SiO_2 nur Cu -Spinell auf. Ein Cu -Silicat bildet sich nicht.

C. Versuche mit CoCl_2 .

Wie in der Einleitung angegeben, reagiert wasserfreies CoCl_2 mit Pyrophyllit nicht in Analogie zum MgCl_2 unter Bildung einer dem Cordierit analogen Verbindung, sondern bei etwa 800° nach



unter Bildung von Co -Spinell und Kieselsäure.

Schon früher wurde, in bisher nicht beschriebenen Versuchen, beobachtet, daß auch wasserfreier Py^- mit wasserfreiem CoCl_2 reagiert, wobei die entstehenden Produkte aber nicht mehr die dunkelblaue „Thenards-Blau-Farbe“ des Co -Spinells aufwiesen, sondern hell lavendelblau gefärbt waren. Um den Verlauf dieser Reaktion und die Natur des lavendelblauen Körpers aufzuklären, wurden Versuche ausgeführt, die in der Dissertation von U. Schwarz ausführlich beschrieben sind. Hier soll nur ein kurzer Auszug gegeben werden, zumal zur endgültigen Aufklärung der Natur des lavendelblauen Stoffes noch weitere, schon in Angriff genommene Versuche ausgeführt werden müssen.

Die folgenden Versuche über die Umsetzung von CoCl_2 mit Py^- wurden in etwa 5 cm langen Quarzröhren von 12 mm Durchmesser (Wandstärke etwa 1 mm) ausgeführt, die mit einem Ende in eine enge, etwa 4 cm lange offene Röhre ausliefen. Für die Versuche wurden diese kleinen „Bombenröhren“ mit etwa 0.5—0.7 g fein gepulvertem und gesiebtem Py^- beschickt und darüber 1—1.5 g entwässertes CoCl_2 geschichtet. Das in den so gefüllten Bombenröhren befindliche CoCl_2 wurde anschließend über P_2O_5 bei 180° im Vak. nachgetrocknet, die Röhren dann an der Quecksilberpumpe evakuiert und abgeschmolzen. Anschließend wurde der Py^- mit dem CoCl_2 durch Schütteln gut durchgemischt.

Durch dieses Verfahren wurde es erreicht, daß das CoCl_2 schmolz, das sonst von etwa 800° ab leicht sublimiert. Außerdem ließen sich diese Röhren ohne Schwierigkeiten durch Einstellen in einen geeignet temperierten Ofen erhitzen.

Nach der thermischen Behandlung wurden die Röhren durch Absprengen geöffnet und mit Wasser oder verd. Salzsäure ausgekocht, wobei das überschüssige CoCl_2 leicht in Lösung ging. Beim Öffnen der Röhren stellte sich heraus, daß sich bei allen Präparaten, offenbar aus den letzten noch im Py^- enthaltenen Wasserresten mit dem CoCl_2 , etwas HCl gebildet hatte. (Näheres darüber s. unten).

1) Versuche bis 870°.

a) Unterhalb 740°, der Temperatur, bei der unter den Versuchsbedingungen das CoCl_2 zu schmelzen anfängt, findet zwischen Py^- und CoCl_2 keine Reaktion statt.

b) Bei 740° hatten 0.5861 g Py^- 0.0063 g an Gewicht zugenommen, das Präparat sah rein lavendelblau aus; die Blättchen des Py^- waren weitgehend erhalten geblieben. Im Präparat waren pro 4 Mol. SiO_2 0.07 Atome Co und 0.055 Atome Cl enthalten (Atomverhältnis Co:Cl = 1:0.795). Das Röntgendiagramm ergab neben viel unzersetztem Py^- das Vorliegen von Mullit, dessen Gitter allerdings erheblich aufgeweitet war. Aus einer allgemeinen diffusen Schwärzung des Filmes ist auf das Vorliegen von viel amorphem Material zu schließen.

Das chemische Verhalten dieser lavendelblauen Produkte war, wie auch das aller anderen ebenso gefärbten, sehr merkwürdig. An kochende, auch konzentrierte Salzsäure gibt das Präparat kein Kobalt ab. Im Wasserstoffstrom verwandelte sich die blaue Farbe in ein helles Grau, durch Glühen an der Luft wurde dieses graue Produkt wieder lavendelblau. Diese beliebig oft wiederholbare Reduktion und Oxydation verläuft ohne merkbare Veränderung des Chlorgehaltes. Auch im reduzierten Präparat ist das Co durch HCl nicht herauszulösen. Durch Erhitzen des blauen Präparates im Quecksilbervakuum auf 1060° ließ sich kein CoCl_2 heraussublimieren. Co und Cl, die übrigens bei allen Präparaten stets sehr nahe im Atomverhältnis 1:1 vorliegen, müssen daher in besonderer Art gebunden sein.

Beim Erhitzen mit 1-proz. Salzsäure im Bombenrohr hinterblieb reiner farbloser, noch nicht umgesetzter Py^- . Der sonst in Salzsäure sehr schwer lösliche Mullit war vollständig in Lösung gegangen. Das lavendelfarbene Produkt war ebenfalls gelöst worden.

c) Bei 750° wurde nach 10 Stdn. Glühen ein Präparat erhalten, das neben Py^- aus aufgeweitetem Mullit bestand. Auch dieser Film war sehr diffus. Pro 4 Mol. SiO_2 enthielt das Präparat 0.0717 Atome Co und 0.0663 Atome Cl. Atomverhältnis Co:Cl = 1:0.93.

d) Bei 790° entstand ein ganz entsprechendes Präparat mit weniger Py^- und Mullit, der Mullit hatte hier aber ein ganz normales Gitter. Pro 4 Mol. SiO_2 enthielt das Präparat 0.08 Atome Co und 0.0855 Atome Cl, Atomverhältnis Co:Cl = 1:1.07.

e) Ein bei 800° hergestelltes Produkt enthielt noch unveränderten Py^- , daneben viel normalen Mullit. Im Präparat waren auf 4 Mol. SiO_2 0.106 Atome Co und 0.137 Atome Cl enthalten; Atomverhältnis Co:Cl = 1:1.31. Im Bombenrohr gingen mit 1-proz. Salzsäure bei 240° der Mullit und die blaue Substanz in Lösung. Durch Erwärmen mit 2-proz. Natronlauge auf dem Wasserbad ging ein großer Teil der bei der Mullitbildung frei werdenden Kieselsäure in Lösung. Der Rückstand bestand aus Py^- und farblosem Mullit. Beim Erhitzen des Präparates e) im Vak. auf 1000° ließ sich ein Teil des Co als CoCl_2 heraussublimieren, eine Erscheinung, die sich bei allen Präparaten zeigte, bei denen das Atomverhältnis Co:Cl merklich kleiner als 1:1 war.

f) Bei 820° und 10-stdg. Erhitzen entstand ein lavendelblaues Präparat mit nur wenig unzersetztem Py^- , aber viel normalem Mullit. Pro 4 Mol. SiO_2 enthielt es 0.068 Atome Co und 0.0883 Atome Cl; Co:Cl = 1:1.30.

g) Bei 870° war nach 20-stdg. Erhitzen der Py^- vollkommen verschwunden. Das Röntgendiagramm zeigte nur normalen Mullit. Auf 4 Mol. SiO_2 enthielt es

1.056 Mol. Al_2O_3 , 0.119 Atome Co und 0.182 Atome Cl. $\text{Co:Cl} = 1:1.47$. Bei 1000° ließ sich im Hochvakuum CoCl_2 heraussublimieren. Im Bombenrohr ließ sich mit Salzsäure nur noch sehr wenig Mullit in Lösung bringen; der Rückstand war aber farblos.

Zur Kontrolle wurde noch einmal ein Präparat

h) bei 740° durch 75-stdg. Erhitzen hergestellt. Unter diesen Bedingungen war der Py^- vollständig in normalen Mullit übergegangen; das Präparat war intensiv lavendelblau gefärbt. Auf 4 Mol. SiO_2 enthielt es 1.016 Mol. Al_2O_3 , 0.135 Atome Co und 0.096 Atome Cl. $\text{Co:Cl} = 1:0.71$. Trotz des hohen Co-Gehaltes ließ sich kein CoCl_2 heraussublimieren. Im Bombenrohr ließ sich bei 800° mit 1-proz. Salzsäure der Mullit vollständig in Lösung bringen. Der hartsandige Rückstand war aber schwach blau gefärbt, was auf der Anwesenheit von kleinen Mengen Co-Spinell beruhte, worauf auch die dem Cl gegenüber relativ hohe Co-Menge hinwies. Der aus amorphem SiO_2 bestehende Rückstand ließ sich mit Flußsäure bis auf einen geringen Rückstand von Co-Spinell verflüchtigen.

2) Versuche bei Temperaturen von 920° an.

a) Bei 920° entstand nach 15 Stdn. ein nur noch ganz schwach lavendelblaues Präparat, das im Röntgendiagramm neben Mullit deutlich Cristobalit aufwies.

b) Bei 970° entstand nach 30 Stdn. ein ebenfalls nur blaßblaues Präparat, das aus Mullit und Cristobalit bestand. Ein großer Teil der SiO_2 ließ sich mit NaOH noch herauslösen, wobei auch die Farbe verschwand.

c) Bei 1020° bildete sich nach 9 Stdn. ein sehr hartes, ganz schwach hellblaues Präparat, das aus Mullit und Cristobalit bestand. Mit NaOH ließ sich fast das gesamte freie SiO_2 lösen, praktisch reiner Mullit blieb im Rückstand. Mit Salzsäure im Bombenrohr ging dagegen der Mullit in Lösung, und SiO_2 blieb zurück. Im Rückstand befand sich Cristobalit.

3) Versuche mit thermisch zersetzt Py⁻.

Thermisch bei 1200° zersetzer Py⁻, der nach Ausweis seines Röntgenogrammes aus Mullit und noch amorphem SiO_2 bestand, wurde, wie die anderen Präparate, mit CoCl_2 10 Stdn. auf 740° erhitzt. Auch dieses Präparat war lavendelblau und zeigte bei Reduktion und Oxydation dieselben Eigenschaften wie die oben beschriebenen Präparate.

Zusammenfassend ergibt sich, daß das CoCl_2 auf Py⁻ im wesentlichen nur als Katalysator für die Umwandlung des Py⁻ in Mullit und SiO_2 wirkt; schon von 740° an findet hier die Umwandlung in Mullit und SiO_2 statt, die sonst erst bei etwa 1150° beginnt. Auch die Umwandlungstemperatur des amorphen SiO_2 in Cristobalit wird von etwa 1200° auf etwa 920° herabgesetzt. Sowohl der bei so tiefen Temperaturen entstandene Mullit als auch der Cristobalit sind in Salzsäure bzw. Natronlauge leicht löslich, was in der relativen Kleinheit der Krystallite seine natürliche Erklärung findet. Das Auftreten der lavendelblauen Substanz beruht sicher auf einer Nebenreaktion und ist anscheinend an das Auftreten von HCl geknüpft. Im lavendelblauen Produkt ist das Atomverhältnis Co:Cl stets nahe 1:1. Weicht es davon ab, so läßt sich entweder Co-Spinell (bei Co-Überschuß) nachweisen oder CoCl_2 heraussublimieren (bei Cl-Überschuß). In den durch Sublimieren gereinigten Präparaten ist das Atomverhältnis Co:Cl auch wieder nahe 1:1. Aus den Versuchen bei höheren Tem-

peraturen (920° und höher), bei denen das SiO_2 als Cristobalit auftritt, ist die Farbe des Produktes um so heller, je mehr SiO_2 als Cristobalit vorliegt. Der Cristobalit kann daher nicht der Träger der blauen Farbe sein. Auch Mullit kann es nicht sein, da bei Behandlung mit NaOH der blau gefärbte Stoff verschwindet, der Mullit aber erhalten bleibt. Daß auch der Py^- nicht der Träger der blauen Farbe ist, geht aus dem Versuch mit dem thermisch zerstörten Py^- hervor, der mit CoCl_2 ebenfalls lavendelblau wird. Die lavendelblaue Farbe muß daher an dem amorphen SiO_2 hängen. Daß das auch tatsächlich zutrifft, wird durch direkte Versuche bewiesen, über die später berichtet werden soll.

D. Versuche mit Py^- und MgCl_2 .

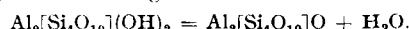
Um einen Vergleich der Reaktionen von Pyrophyllit mit CoCl_2 und MgCl_2 zu ermöglichen, wurden im Anschluß an die eben beschriebenen CoCl_2 -Versuche auch solche mit Py^- und MgCl_2 in einer Apparatur, wie sie früher³⁾ beschrieben wurde, ausgeführt. Wurde nicht für vollständigen Ausschluß von Wasser gesorgt, so entstanden bei etwa 800°, wie zu erwarten, neben HCl Cordierit und Mullit. Bei gutem Ausschluß von Wasser trat bei 800° in 6 Stdn. noch keine Reaktion ein. Bei 900° aber hatte sich in 6 Stdn. der Py^- fast vollständig zu Mullit umgesetzt; Cordierit war nicht entstanden. Im Bombenrohr war der Mullit mit 1-proz. Salzsäure in 3 Stdn. bei 200° vollständig in Lösung gegangen. Das Präparat war, wie die entsprechenden mit CoCl_2 hergestellten, chlorhaltig. Das MgCl_2 wirkt also genau wie das CoCl_2 auf Py^- als Katalysator für die Zersetzung. Für die Bildung von Cordierit ist danach die gleichzeitige Anwesenheit von MgO und MgCl_2 als Schmelzmittel erforderlich.

E. Zusammenfassung und theoretische Erwägungen.

Aus den bisher bekanntgewordenen Umwandlungs- und Reaktionsmöglichkeiten des Pyrophyllits ergibt sich folgendes:

1) Bei Abwesenheit von Fremdstoffen verliert der Pyrophyllit beim Erhitzen auf 400° und höher zunächst das Konstitutionswasser. Bei diesem Vorgang bleibt die Struktur des Pyrophyllits erhalten, nur ist das Gitter des wasserfreien Pyrophyllits (Py^-) dem natürlichen, wasserhaltigen gegenüber etwas aufgeweitet.

Die Reaktion folgt der Gleichung:



Der so entstandene Py^- ist bis 1150° beständig, wandelt sich aber von dieser Temperatur an nach



in Mullit und zunächst amorphes Siliciumdioxyd um. Letzteres geht von etwa 1200° ab mit merklicher Geschwindigkeit in Cristobalit über.

2) Die gleiche Zersetzungsreaktion des Py^- läuft auch bei Gegenwart von Fremdstoffen neben der Bildung von Reaktionsprodukten zwischen den Fremdstoffen und Bestandteilen des Py^- ab, nur mit dem Unterschied, daß die Fremdstoffe eine erhebliche Herabsetzung der Mullit- und Cristobalitbildungstemperatur bewirken.

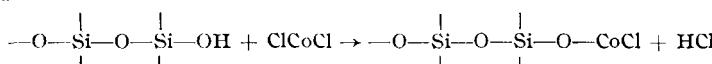
3) Von Thilo und Rogge⁴⁾ wurde gezeigt, daß bei der Umwandlung des Talkes die Si-O-Si-Tetraederschicht primär in kleine Bruchstücke zerfällt. Daß dasselbe auch für die Umwandlung des Py^- gilt, läßt sich jetzt aus den Versuchen über die Einwirkung von Metallocyden auf den Py^- schließen; denn als erstes Produkt des Py^- mit Metallocyden bildet sich stets zunächst der entsprechende Spinell und daneben je nach Art

und Menge des zugesetzten MeO freies SiO_2 , Meta- oder Orthosilicat. Der Mullit, also das Al -Silicat, das allein aus dem Py^- durch eine verhältnismäßig einfache Umordnung des Py^- -Gitters entstehen könnte, tritt daneben aber immer erst bei höheren Temperaturen als die Spinelle oder Me -Silicate auf. Dieser Sachverhalt läßt sich nur deuten, wenn man als primäre Phase — genau wie beim Talk — eine vollständige Aufspaltung des Py^- -Gitters in einfachste kleine Bruchstücke annimmt. Wäre andererseits der Übergang $\text{Py}^- \rightarrow$ Mullit durch eine verhältnismäßig einfache Gitterumwandlung bedingt — ähnlich wie der Übergang Anthophyllit \rightarrow Enstatit⁴⁾ oder Tremolit \rightarrow Diopsid¹¹⁾ —, so wäre der Mullit stets als erstes auftretendes Produkt der Reaktion zu erwarten. Für den primären Zerfall des Py^- -Gitters in amorphe SiO_2 und Al_2O_3 sprechen außerdem die sehr diffusen Filme der mit CoCl_2 bei 740° und 750° hergestellten Produkte.

4) Ob die Umwandlung von Pyrophyllit mit MgCl_2 — oder von Py^- mit MgCl_2 bei Anwesenheit von Feuchtigkeit — in Cordierit bei 800° durch einen verhältnismäßig einfachen inneren Gitterumbau, ähnlich wie die Umwandlung Anthophyllit \rightarrow Enstatit oder Tremolit \rightarrow Diopsid, oder auch über primär entstehende kleine Gitterbruchstücke erfolgt, läßt sich bisher nicht entscheiden. Weitere Versuche sollen darüber Auskunft geben.

5) Für eine spätere Theorie des chemischen Verhaltens der Silicate dürfte die Tatsache von Bedeutung sein, daß die Zersetzungstemperatur des Py^- (ebenso wie die Bildungstemperatur der kristallisierten SiO_2 -Modifikationen) durch die Anwesenheit geeigneter Fremdstoffe erheblich herabgesetzt werden kann. Besonders bemerkenswert erscheint es, daß die Py^- -Zersetzung in Gegenwart von MgO in dasselbe Temperaturgebiet verschoben wird, in dem auch die Zersetzung des Talks, des Mg-Analogen zum Pyrophyllit, vor sich geht. Es hat danach den Anschein, als ob die Umwandlungstemperatur eines Silicates weniger von der Art der Si-O-Si-Verknüpfung als vielmehr von der Natur der zugesetzten Substanz abhängt. Hauptsächlich Oxyde (und Chloride) mit nicht zu kleinen Kationen scheinen diese besondere Fähigkeit zu haben, was hier für MgO , MgCl_2 , CoCl_2 und CuO und früher³⁾ besonders für CdO gezeigt wurde. In dieselbe Richtung weisen auch die Befunde von Parmelee und Barrett¹⁰⁾, nach denen WO_3 und V_2O_5 , nicht aber B_2O_3 und P_2O_5 , die Zersetzungstemperatur des Py^- und die Bildungstemperatur des Cristobalits herabsetzen. Auch die altbekannte Verwendung von K_2CO_3 und Na_2CO_3 zum Aufschluß der Silicate beruht auf demselben Prinzip. Die Wirksamkeit des MgO bei der Aufspaltung der Si-O-Bindungen dürfte auch der Grund dafür sein, daß D. S. Beliankin und V. P. Iwanowa¹²⁾ beim Erhitzen von „Mg-haltigem“ Montmorillonit auf 900° in angeblichem Widerspruch zu U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm¹³⁾ den Übergang des Montmorillonits in wasserfreien Pyrophyllit nicht beobachten konnten; denn, wie gezeigt, bewirkt ja das MgO bei dieser Temperatur schon den Zerfall des sonst bis 1150° beständigen Py^- .

6) Was schließlich die Bildung der lavendelblauen Substanz betrifft, so kann bisher als wahrscheinlichste Deutung die angesesehen werden, daß sich das CoCl_2 (und MgCl_2) mit solchen SiO-Bruchstücken nach



umsetzt, die noch Hydroxylgruppen tragen. Damit wäre die neben der Bildung der lavendelblauen Substanz stets einherlaufende Entstehung von HCl und das Co:Cl -Verhältnis 1:1 deutbar. Daß Cristobalit mit CoCl_2 nicht reagiert, liegt dann daran, daß Cristobalit keine OH-Gruppen mehr trägt. Eine Deutung für das merkwürdige Verhalten der lavendelblauen CoCl_2 -Verbindung wird sich vielleicht darin finden lassen, daß der bei der Reaktion sich höchstwahrscheinlich bildende Chlorwasserstoff durch den sperrigen Bau dieser Kieselsäure-Reste am Entweichen verhindert wird. Versuche hierüber sind im Gange.

¹¹⁾ E. Thilo, Ztschr. Kristallogr. (A) **101**, 345 [1939].

¹²⁾ G. R. Doklady Acad. Sci. U. S. S. R. (N. S.) **18**, 279 [1938].

¹³⁾ Angew. Chem. **47**, 539 [1934].