

Gruppe IV b. Kohlenstoffgruppe.

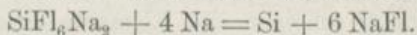
Das Anfangsglied dieser Gruppe, der Kohlenstoff, und dessen einfachere Verbindungen wurden bereits S. 92 ff. behandelt.

16. Silicium.

Si = 28.38.

Nächst dem Sauerstoff hat das Silicium den hervorragendsten Antheil an der Zusammensetzung der oberen Erdschichten. Es findet sich jedoch nie in freiem Zustande vor, sondern stets in Verbindung mit Sauerstoff zu Siliciumdioxyd oder Kieselsäureanhydrid SiO_2 (krystallinisch als Quarz und Tridymit, amorph als Opal), sowie zu Silicaten oder kiesel-sauren Salzen. Die letzteren erscheinen namentlich als mineralische Bestandtheile (Feldspathe, Augit, Hornblende, Glimmer u. s. f.) der Urgesteine und der damit verwandten Schichten des Erdkörpers. Aus den Gebirgsarten gelangt das Silicium in die Ackererde, ist im Pflanzenreich sehr verbreitet und findet sich deshalb auch in der Pflanzenasche. Während die kohlensauren Salze, welche als Kalkstein CO_3Ca und Dolomit $\text{CO}_3\text{Ca} \cdot \text{CO}_3\text{Mg}$ die zunächst den Urgesteinen mächtigsten Gebirgsablagerungen bilden — ihren Säuregehalt, das Kohlendioxyd CO_2 , als gasförmigen Körper beim Glühen in die Luft entweichen lassen oder beim Uebergiessen mit Säuren unter Aufbrausen abgeben: wusste man von den Silicaten schon im 17. Jahrhundert, dass sie beim Glühen für sich nicht verändert werden und auch mit Säuren nicht aufbrausen, dass vielmehr die zersetzlicheren unter ihnen mit Mineralsäuren eine sandige Substanz, die Kieselerde abscheiden. Ausserdem nahm man wahr, dass die durch ihre Härte ausgezeichneten kiesel-säure- oder kiesel-erdereichen Mineralien mit passenden Zusätzen zu Glas verschmolzen werden können. Eine bestimmte Vermuthung über die chemische Natur der Kieselerde konnte zwar Lavoisier noch nicht aussprechen; auch Davy (1808) bemühte sich vergeblich, aus derselben mit Hilfe des von ihm entdeckten Kaliums den Sauerstoff wegzunehmen, den man damals schon in der Kieselerde mit Sicherheit glaubte annehmen zu dürfen.

Erst 1810 erhielt Berzelius durch Glühen von Kieselerde mit Kohle und Eisen unreines Silicium, und 1823 lehrte derselbe, dieses Element aus Kieselfluorkalium rein darzustellen. Man bekommt das Silicium, indem man ein Gemenge von Kieselfluornatrium und Natrium glüht und die erkaltete Masse mit heisser verdünnter Salzsäure und zur Entfernung von Kieselerde mit Fluorwasserstoffsäure auszieht:



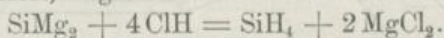
Sehr geeignet zur Darstellung von amorphem Silicium ist die Reduction von staubförmiger Kieselsäure durch Magnesiumpulver: $\text{SiO}_2 + 2 \text{Mg} = \text{Si} + \text{MgO}$. Erhitzt man zuletzt genügend stark, dann sind amorphes Silicium und Magnesiumoxyd ausschliessliche Endproducte, da intermediär gebildetes SiMg_2 sich dann ebenfalls mit SiO_2 umsetzt.

Das beim Ausziehen mit Säuren zurückbleibende Silicium ist ein lockeres, amorphes, dunkelbraunes Pulver, welches sich an der Luft entzünden lässt und dann unter Zusammenschmelzen mit glänzendem Lichte theilweise zu SiO_2 verbrennt. Unter Luftabschluss stark geglüht, wird es dichter und weniger entzündlich, indem es wahrscheinlich in den krystallinischen Zustand übergeht.

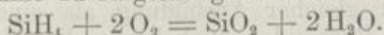
Krystallisirtes oder diamantförmiges Silicium (Deville) erhält man durch Erhitzen von Kieselfluorkalium mit Aluminium oder durch Eintragen einer Mischung von 3 Thln. SiF_6Na_2 mit 4 Th. granulirtem Zink und 0.8 Th. Natrium in einen zum Glühen (nicht bis zum Sieden des Zinks) erhitzten hessischen Tiegel. Auch durch Reduction von Quarz vermittelt Holzkohle unter Zusatz von Kalk und Manganoxyduloxyd lässt sich im elektrischen Ofen krystallinisches Silicium gewinnen. Nach dem Ausziehen des Rückstandes mit ClH und mit F_2H bleibt das Silicium, welches sich in dem geschmolzenen Aluminium oder Zink gelöst hatte und beim Erkalten auskrystallisirt war, in schwarzen glänzenden Krystallblättern oder harten, aber spröden, regulären Octaedern, resp. Zwillingen derselben vom spec. Gew. 2.49 zurück. Beim Glühen an der Luft oder im Sauerstoff bleiben diese Krystalle unverändert, gehen dagegen in Kohlendioxydgas in SiO_2 über; sie lösen sich zwar nicht in Säuren, wohl aber in heisser conc. Natron- oder Kalilauge unter Wasserstoffentwicklung auf. Beim Erhitzen in Chlorgas gehen sie in SiCl_4 , in Fluor schon in der Kalte in SiF_4 über.

Siliciumwasserstoff, SiH_4 .

Dieses dem Methan analog zusammengesetzte Gas wird gewonnen durch Auflösen einer Legirung von Silicium und Magnesium in verdünnter Salzsäure, indem man das Entwicklungsgefäss, um Explosionen zu vermeiden, ganz mit ausgekochtem Wasser füllt und hierauf Salzsäure vom spec. Gew. 1.124 (welche in der Regel ein nicht selbstentzündliches Gas liefert) zugibt:

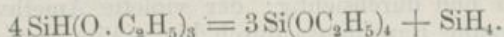


Wie dem in ähnlicher Weise dargestellten Arsen- oder Antimonwasserstoff, ist dem SiH_4 unter diesen Umständen freier Wasserstoff beigemengt. Hat man Salzsäure von grösserer Concentration als der angegebenen verwendet, so verbrennt das entweichende Gasgemenge sofort an der Luft, ganz wie selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff, mit glänzender weisser Flamme zu ringförmigen Nebeln von SiO_2 :



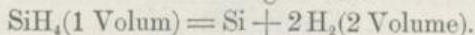
Wie mit Luft explodirt der Siliciumwasserstoff auch mit Chlorgas.

Reiner Siliciumwasserstoff lässt sich durch Erwärmen von Natrium mit einer complicirten organischen Verbindung, dem Siliciumtriaethylat, bereiten:

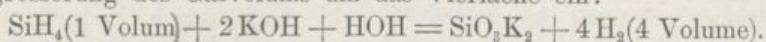


Das reine Gas ist an der Luft unter gewöhnlichem Druck nicht mehr selbstentzündlich, sondern verbrennt erst beim Erwärmen, oder beim Vermindern des Drucks (vgl. Phosphor und Sauerstoff), oder nach

dem Mischen mit Wasserstoffgas. Der farblose Siliciumwasserstoff ist in Wasser so gut wie nicht löslich, und kann daher über Wasser aufgefangen werden. Bei -11° wird das Gas durch einen Druck von 50 Atmosphären, bei -1° durch 100 Atm. zu einer Flüssigkeit verdichtet, ist somit bedeutend leichter condensirbar wie das Methan CH_4 . Beim Erhitzen über 400° oder durch den elektrischen Funken findet Zerlegung in amorphes Silicium und Wasserstoffgas statt:



Bei der Zersetzung durch concentrirte Kalilauge tritt sogar eine Vergrößerung des Gasvolums um das Vierfache ein:



Chlor, Brom und Jod wirken „substituierend“ ein, unter theilweisem oder ganzem Ersatz des Wasserstoffs und Austritt desselben als CH , BrH und JH . Beim Einleiten des Gases in verschiedene Metallsalzlösungen werden Siliciummetalle oder Metalle in freiem Zustande ausgefällt.

Siliciumdioxyd, Kieselsäureanhydrid, SiO_2 .

Von den schon oben erwähnten drei natürlich vorkommenden Formen dieser Verbindung ist der Quarz (Fig. 106) weitaus die bedeutendste.

Fig. 106.

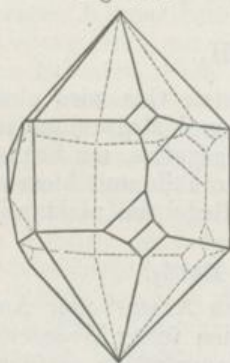
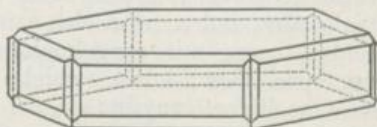


Fig. 107.



Er krystallisirt hexagonal, mit dem Axenverhältniss $1 : 1.0999$, in Combinationen des hexagonalen Prismas mit zwei Rhomboedern, welche letzteren bei gleicher Ausbildung als eine dem Prisma aufgesetzte hexagonale Pyramide erscheinen; die Hälfte der Combinationsecken ist oft durch rhombische und Trapezflächen abgestumpft. Der Quarz hat das spec. Gew. 2.6 und nimmt in der Härtescala die siebente Stufe ein. Die reinste Varietät des Quarzes ist der Bergkrystall, farblos und durchsichtig; der violette Amethyst wird durch Mangan, der braune Rauchtöps durch bituminöse Stoffe gefärbt. Der gemeine Quarz ist äusserst verbreitet und jedenfalls das häufigste Mineral; er tritt in grossen Massen als Quarzfels (Quarzit, ferner als Sand und Sandstein) auf und bildet einen Hauptbestandtheil von Granit,

Gneis, Porphyr u. s. w.; in körnigen Aggregaten trifft man ihn als Gerölle, Sand und Sandstein. Der Quarz (Bergkrystall), von dem man Exemplare im Gewicht von mehr als 100 *kg* besitzt, wurde schon im Alterthum einfach Krystall genannt, da man glaubte, ihn als condensirtes Wasser ($\kappa\rho\rho\sigma\tau\alpha\lambda\lambda\omicron\varsigma$ = Eis) betrachten zu dürfen.

Neuerdings ist das Siliciumdioxyd durch vom Rath noch in einer zweiten Form, zuerst in einem mexikanischen Trachytporphyr, aufgefunden worden: dem Tridymit (Fig. 107), welcher gleichfalls im hexagonalen System krystallisirt, und durch Combination von Prisma und Endfläche hexagonale Tafeln bildet, deren Kanten durch eine Pyramide und ein Doppelprisma schwach abgestumpft sind (Axenverhältniss 1:1.631). Eigenthümlicher Weise treten diese Tafeln, wie eben der Name andeutet, fast immer zu Drillingskrystallen zusammen, von welchen mitunter wieder zwei zu einem Zwilling verwachsen sind. Spec. Gew. 2.31.

Ausser in diesen krystallisirten Formen trifft man das Siliciumdioxyd noch amorph als mehr oder weniger wasserhaltigen Opal an; derselbe hat das spec. Gew. 1.9 bis 2.2, ist an und für sich farblos, jedoch gewöhnlich gefärbt und besitzt oft undurchsichtige krystallinische Parthien, die bei seiner Auflösung in Kalilauge als pulverförmiger Tridymit zurückbleiben. Derartige Gemische von amorpher, wasserhaltiger Kieselerde mit Tridymit oder Quarz sind namentlich der Chalcedon (Onyx, Karneol, Heliotrop), Feuerstein und Achat.

Zersetzt man Glas oder Silicate durch Wasser bei 3–400° unter Druck, so bekommt man bis zu zwei Millimeter lange Krystalle in der Form des Quarzes. Künstlich erhält man das amorphe Siliciumdioxyd auch durch Verbrennen des Siliciums oder durch starkes Glühen der aus ihren Salzen, den Silicaten, abgeschiedenen Kieselsäuren, im letzteren Falle als leichtes, weisses, sandiges Pulver vom spec. Gew. 2.2. Beim Einleiten von Siliciumtetrafluorid in Wasser scheidet sich amorphe, gallertartige Kieselsäure ab, welche gewaschen, getrocknet und geglüht reines amorphes Siliciumdioxyd zurücklässt. Setzt man pulverförmige amorphe Kieselsäure im Biscuittiegel dem Feuer eines Porzellanofens aus, so erhält man mikroskopische sechseitige Tafeln vom spec. Gew. 2.31 des Tridymits und identisch mit diesem. Ebenso sintert fein gepulverter Bergkrystall vom spec. Gew. 2.65 bei der hohen Temperatur des Porzellanofens zu einem leicht zerreiblichen Aggregat von Tridymitkryställchen (spec. Gew. 2.31) zusammen. Grössere Bergkrystalle sind weit widerstandsfähiger. In seiner Feuerbeständigkeit erinnert der Tridymit sonach an die als Graphit bezeichnete Kohlenstoffmodification.

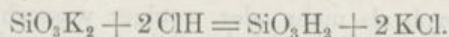
Bei noch höherer Temperatur, im Knallgasgebläse, schmilzt das Siliciumdioxyd und erstarrt zu einem amorphen, durchsichtigen Glase vom spec. Gew. 2.2. Bei der höchsten Temperatur, derjenigen des elektrischen Ofens, verflüchtigt sich SiO_2 als bläulicher Rauch.

Das Siliciumdioxyd ist unlöslich in Säuren, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure, welche es mit Leichtigkeit in Fluorsilicium überführt: $\text{SiO}_2 + 4\text{FH} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Die amorphe Form löst sich, wenn sie nicht zu lange geglüht wurde, in Alkalien beim Erhitzen langsam auf,

die krystallisirte dagegen ist selbst bei feinsten Zertheilung nur äusserst schwierig löslich; am leichtesten werden die noch wasserhaltigen Kieselsäuren, welche man als Hydrate betrachten muss, von Alkalien aufgenommen.

Kieselsäure (Metakieselsäure), SiO_3H_2 .

Die in der Natur auftretenden Silicate oder kieselsauren Salze leiten sich von einer ganzen Reihe von Hydraten ab, deren einfachste zusammengesetzte die Orthokieselsäure SiO_4H_4 und Metakieselsäure SiO_3H_2 sind. Gibt man zu einer Lösung von Natrium- oder Kaliumsilicat Salzsäure hinzu, so ist die Kieselsäure anfangs löslich. Erst in Folge einer Umwandlung, der Coagulation, welche durch Concentration und höhere Temperaturen begünstigt wird, scheidet sich gallertartige Kieselsäure aus, die, wenn ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet, die Zusammensetzung SiO_3H_2 hat, z. B.



Da indessen das gebildete Kieselsäurehydrat nicht nur in Alkalien und Ammoniak, sondern auch in Wasser und verdünnten Säuren löslich ist,



Fig. 108.

bleibt stets ein Theil desselben gelöst; die Kieselsäure lässt sich jedoch vollständig in den unlöslichen Zustand überführen, indem man nach dem Salzsäurezusatz eindampft, andauernd auf dem Wasserbade trocknet und den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser übergiesst, wodurch anwesende Metallsalze wieder gelöst werden, von der Kieselsäure dagegen keine Spur. Zur quantitativen Bestimmung wird diese Kieselsäure, deren

Wassergehalt je nach den Umständen ein wechselnder ist, zunächst gegläht und hierauf als amorphes Siliciumdioxid SiO_2 gewogen.

In höchst verdünnten Lösungen von Alkalisilicat entsteht durch Salzsäure nach Obigem kein Niederschlag; allein dieses ist auch bei etwas concentrirteren, z. B. 3procentigen Lösungen nicht der Fall, wenn man unter Umrühren möglichst rasch Salzsäure von 1.1 bis 1.3 specif. Gew. zufügt. Die Lösung bleibt dann vollkommen klar, vermuthlich weil die Coagulation von keinem Punkte der rasch homogen gewordenen Flüssigkeit beginnen konnte. Indessen coagulirt eine Kieselsäurelösung von 10 bis 12 Procent bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Stunden (beim Erhitzen sofort); eine 5procentige Lösung kann mehrere Tage, eine 1procentige mehrere Jahre aufbewahrt werden, ohne gallertartige Kieselsäure abzuscheiden; eine solche mit 0.1 Procent wird durch die Zeit überhaupt nicht mehr verändert. Feste pulverförmige Substanzen, wie Graphit beschleunigen die Ausscheidung, Alkalisalze führen sie gleichfalls rasch herbei. Um aus einer genügend verdünnten klaren Lösung, welche neben Kieselsäure noch Chlornatrium und Salzsäure enthält, die Kieselsäure rein zu erhalten, gibt man die Flüssigkeit in eine flache Schale, deren Boden aus reiner Thierblase oder aus Pergamentpapier

besteht (Fig. 108). Diese Schaaale senkt man in ein weiteres Gefäss, welches mit reinem Wasser gefüllt ist. Die Chlornatrium- und Salzsäuremoleculc wandern nun aus der inneren Schaaale in das Wasser des äusseren Gefässes durch die Membran hindurch, während letztere für die kleinsten Kieselsäuretheilchen undurchdringlich ist. Erneuert man, nachdem der Salz- und Säuregehalt beider Abtheilungen annähernd derselbe geworden ist, das Wasser in dem äusseren Gefässe einige Male, so gibt nach einer gewissen Zeit die wässrige Lösung keine Reaction auf Chlor mehr: man hat dann in der inneren Schaaale eine vollkommen reine Lösung von Kieselsäure, SiO_2H_2 . Verdunstet man diese Kieselsäurelösung im stark luftverdünnten Raume, bis sie zu einer Gallerte gestanden ist, und lässt sie dann an der Luft bis zum constanten Gewicht eintrocknen, dann hat der glasige Rückstand die Formel SiO_2H_2 und ist Orthokieselsäure; im Exsiccator geht dieselbe in Metakieselsäure SiO_2H über, welche schon Graham auf diesem Wege erhielt. Die beschriebene, von dem Genannten entdeckte Trennungsmethode wird Dialyse genannt. Für die Ausführung derselben kann man auch weite Schläuche aus Pergamentpapier benutzen, die man mit der Lösung füllt und in Cylinder mit reinem Wasser eintaucht.

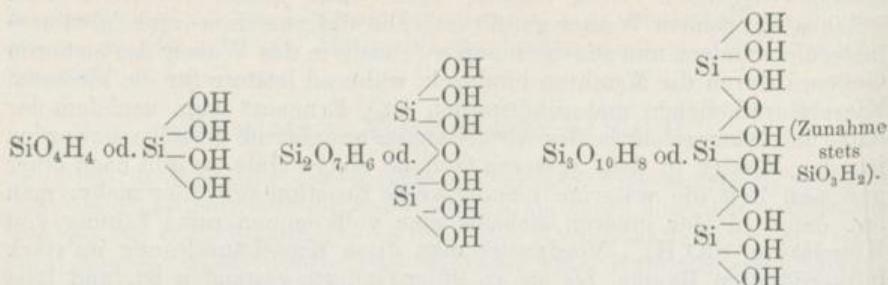
Die Diffusion von gelösten Körpern durch Membranen nennt man allgemein Osmose; als Krystalloide bezeichnet man die leicht durch Membranen hindurchgehenden Substanzen (Salze, viele Säuren, Alkohole etc.); als Colloide dagegen die nicht oder nur schwer diffundirenden Körper (ausser der Kieselsäure: Eisen- und Thonerdehydrat, Leim, Stärke, Gummi, Eiweiss etc.).

Man erkennt die Kieselsäure leicht an ihrer Unlöslichkeit in Säuren und an ihrem Verhalten zu schmelzendem Phosphorsalz. In letzterem löst sie sich nur äusserst wenig und zeigt sich daher in einer glühenden „Phosphorsalzperle“ als schwammige Masse (Kieselskelett); Silicate geben dabei ihren Basengehalt an die Phosphorsäure ab, unter Freiwerden der Kieselsäure. Dampft man Kieselsäure mit einem Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure ein, so verflüchtigt sie sich vollständig in Form von Fluorsilicium ($\text{SiO}_2 + 4 \text{FH} = \text{SiF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$); hierauf beruht eine Aufschliessungsmethode (s. u.) der Silicate. Mit Natriumcarbonat schmilzt die Kieselsäure zu einem hellen Glase zusammen ebenso werden hierdurch auch die gegen Salzsäure beständigen Silicate aufgeschlossen (durch Salzsäure zersetzbar gemacht). Für die Gewichtsbestimmung führt man fast immer die lösliche Modification der Kieselsäure durch Abdampfen und scharfes Trocknen in die unlösliche über, welche man nach der Beseitigung etwaiger Beimengungen vor dem Gebläse glüht und wägt.

Gerade so, wie Schwefelsäure SO_3H_2 und Phosphorsäure PO_3H_3 unter Wasseraustritt Anhydrosäuren bilden, z. B. $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$, $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$, $(\text{PO}_3\text{H})_n$, kennt man auch, obwohl in den einzelnen Fällen mit nicht sehr grosser Sicherheit, condensirte Kieselsäurehydrate, welche sich von der Ortho- und Metakieselsäure durch Wasseraustritt ableiten und in denen nach der heutigen Anschauungsweise der Zusammenhang zwischen den vereinigten Resten nicht durch directe Bindung der Siliciumatome, sondern durch Sauerstoffatome vermittelt wird.

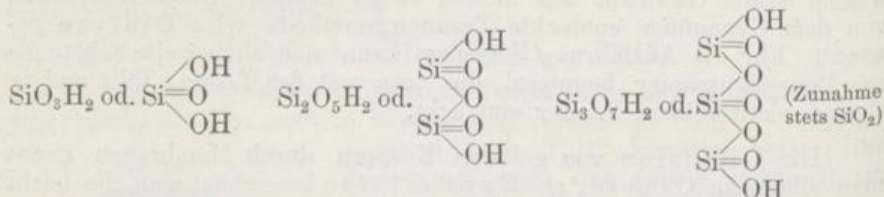
Von der Orthokieselsäure leiten sich auf diese Weise Polykieselsäuren ab:

Orthokieselsäure Diorthokieselsäure Triorthokieselsäure u. s. f.



Als Beispiel derartiger Condensationen der Metakieselsäure seien die Formeln für Di- und Triokieselsäure angeführt:

Metakieselsäure Dikieselsäure Triokieselsäure u. s. f.



Wenn auch diese Polykieselsäuren durchweg nicht vollkommen rein dargestellt, ja vielleicht nicht einmal alle in freiem Zustande unter gewöhnlichen Bedingungen existenzfähig sind, so erhalten derartige Formeln doch ein ganz besonderes Interesse dadurch, dass die unter der Gesamtbezeichnung „Silicate“ zusammengefassten, gesteinsbildenden Mineralien sich von denselben ableiten, indem der Wasserstoff durch Metalle ersetzt wird. Die Silicate sind also die Salze einer grossen Anzahl von Kieselsäurehydraten. Was die in der Natur vorkommenden amorphen Kieselsäuren anbetrifft, so sind dieselben (mit 3–15 Procent Wasser) freie Hydrate oder Gemische derselben.

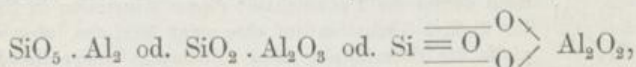
Die einfachst zusammengesetzten Silicate, welche aber keineswegs die grösste Verbreitung in der Natur besitzen, leiten sich von der Meta- oder Orthokieselsäure bei Ersatz des Wasserstoffs durch eine äquivalente Metallmenge ab; so z. B. der monokline Wollastonit SiO_3Ca , der rhombische Olivin $\text{SiO}_4(\text{Mg}, \text{Fe})_2$; die Schreibung (Mg, Fe) bedeutet in diesem wie in zahlreichen ähnlichen Fällen, dass sich in dem Molecül zweiwerthige Magnesium- und Eisen-(Ferro-)atome ohne Aenderung der Krystallgestalt etc. in wechselnden Verhältnissen vertreten können, wobei der Hauptbestandtheil immer zuerst geschrieben wird.

Um die Uebersicht über diese Formeln zu erleichtern, schreibt man dieselben gewöhnlich dualistisch, d. h. unter Trennung in die sog. näheren Bestandtheile, Säureanhydrid und wasserfreies basisches Oxyd; also z. B. den Wollastonit $= \text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$, den Olivin $\text{SiO}_2 \cdot 2 (\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$. Man darf jedoch nach den jetzt herrschenden Ansichten mit dieser in den complicirteren Fällen für eine Uebersicht bequemen Schreibweise nicht mehr die ältere Meinung verbinden, dass Säure und Base im Molecül des Silicats noch von einander getrennt, d. h. nur durch molecu-

lare Anziehungskräfte, nicht aber durch solche der einzelnen Atome verbunden fortexistiren; es würde dieses einer rationellen Ableitung der Silicate von den Kieselsäurehydraten, wie sie den Zusammenhang des ganzen Molecüls aus atomistischen Anziehungskräften erklärt, durchaus widersprechen. Die ältere, dualistische Schreibweise ist die empirischere, leicht aus der einfachsten Molecularformel und der quantitativen Analyse des Silicats abzuleitende; während für eine moderne Formulirung der Silicate durch Structur- oder Constitutionsformeln, welche sich auf Kieselsäurehydrate beziehen, oft in den einzelnen Fällen die zahlreichen theoretisch möglichen Isomerieen oder Polymerieen einen sicheren Entscheid noch nicht treffen lassen.

In einzelnen Fällen ist der Wasserstoff der Polykieselsäuren nicht vollständig durch Metalle ersetzt; man hat dann mit einem sauren Salz des betreffenden Kieselsäurehydrats zu thun, wie z. B. beim Talk $4(\text{SiO}_3) \cdot \text{Mg}_3\text{H}_2$.

Mit schwachen mehrsaurigen Basen, wie Thonerde Al_2O_3 oder Eisenoxyd Fe_2O_3 , verbindet sich die Kieselsäure oft, ohne deren Sättigungscapacität vollständig zu befriedigen; in Folge davon bilden sich dann die den sauren gegenüberstehenden basischen Silicate. Man hat z. B. basisch kieselsaure Thonerde (Aluminiumsilicat).



welche in zwei dimorphen Mineralformen dem rhombischen Andalusit und dem triklinen Disthen, auftritt. Bildet die mehrsaurige Base ein normales Salz, so werden, wie bei anderen Salzen auch bei den Silicaten mehrere Säurereste durch das mehrwerthige Metallatom dieser mehrsaurigen Base zusammengehalten; die Formel einer neutralen metakieselsauren Thonerde wäre z. B. $3(\text{SiO}_2) + \text{Al}_2\text{O}_3$ oder $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Doppelsilicate sowohl des basischen wie des neutralen Aluminiumsilicats mit den Silicaten anderer Metalle, besonders des Na, K, Ca, Mg, finden sich in den Urgesteinen und daher auch in der Natur in grosser Verbreitung: die meisten derselben sind Salze von Polykieselsäuren, deren Wasserstoffatome durch verschiedene Metalle ersetzt werden, oder es hält auch in diesen das mehrwerthige Aluminiumatom mehrere Kieselsäuremolecüle zusammen.

Während der durch Metalle etwa nicht ersetzte Wasserstoff der Polykieselsäuren mit Sauerstoff in Form von Wasser erst in der Glühhitze austritt (sog. basisches oder Constitutionswasser), gibt es auch Silicate, welche das Wasser nach Art des Krystallwassers der übrigen Metallsalze locker gebunden enthalten und daher beim Erwärmen leicht abgeben (Zeolith). Manchmal sieht man sich veranlasst, in einem Silicate sowohl Constitutionswasser, als auch Krystallwasser anzunehmen; es ist das der Fall bei einem sehr verbreiteten Aluminiumsilicat, welches durch Zersetzung des Feldspaths und anderer Mineralien entstanden ist, dem Kaolin (Porzellanerde) $(\text{SiO}_4)_2\text{Al}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, welcher in unreinem Zustande den Thon (Kaolin mit mehr oder weniger Feldspath, Quarz, Calciumcarbonat) bildet.

[Nach dem Gesagten ist es nicht schwierig, sich einen Ueberblick über die Zusammensetzung einiger der wichtigsten gesteinsbildenden Silicate aus den nachstehenden Formeln zu verschaffen. Voran stehen solche mit basischem Aluminiumsilicat; während die kieselsäurereichsten nachgestellt sind:

Rhombischer Kaliglimmer $[\text{SiO}_2 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)] + [\text{SiO}_2 \cdot (\text{K}, \text{H}, \text{Na})_2\text{O}]$
 Natronglimmer $[\text{SiO}_2 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)] + [\text{SiO}_2 \cdot (\text{Na}, \text{H}, \text{K})_2\text{O}]$
 Monocliner Augit $[\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}] + [\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}]$
 Monocline Hornblende $[\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{SiO}_2 \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}]$
 Tetragonaler Leucit $[3 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{SiO}_2 \cdot (\text{K}, \text{Na})_2\text{O}]$
 Monocliner Kalifeldspath $[3 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] + [3 \text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}]$
 Trikliner Natronfeldspath $[3 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] + [3 \text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$.

Wie man sieht, ist der Glimmer ein Doppelsilicat von basisch metakieselsaurer Thonerde mit metakieselsaurem Kali, oder Natron; Augit und Hornblende stehen sich in ihrer, in der Natur übrigens in Folge Variirens der Metalle recht wechselnden Zusammensetzung, sehr nahe; Leucit und Feldspath sind Aluminium-Kalium- (od. Natrium-) Silicate.

Die einfachste rationelle Schreibung des Leucits wäre: $\begin{array}{c} \text{SiO} \diagup \text{O} \diagdown \text{Al} \\ \text{O} \\ \text{SiO} \diagdown \text{O} \diagup \text{K} \end{array}$, die des Kali-

feldspaths $\begin{array}{c} \text{SiO} \diagup \text{O} \diagdown \text{Al} \\ \text{O} \\ \text{SiO} \diagdown \text{O} \diagup \text{K} \end{array}$; doch deutet die Unlöslichkeit dieser Mineralien in Säuren und ihr übriges Verhalten auf eine zwar ähnliche, aber doch vielfachte Formulierung hin, mindestens entsprechend der obigen, dualistischen Schreibweise. Das Fehlen einer Methode zur Bestimmung der Moleculargrösse für den festen Aggregatzustand macht sich auf dem Gebiete der Chemie der Silicate in unangenehmster Weise fühlbar, um so mehr, wenn man erwägt, wie die Fortschritte der benachbarten Kohlenstoffchemie mit in erster Linie den dort mit meist flüchtigen Substanzen so leicht ausführbaren Moleculargewichtsbestimmungen zuzuschreiben sind.

Unter den Gebirgsarten sind nur wenige einfache Gesteine, deren ganze Masse wesentlich aus einer und derselben Mineralspecies aufgebaut wird, wie dies schon beim Gletschereis, den Steinsalzlagern, dem Kalkstein, Dolomit oder Quarzit der Fall ist. Aus einem einzigen Silicat bestehen das Augit- oder Hornblendegestein, ferner der Serpentin $[2 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}] + \text{H}_2\text{O}$, der Talkschiefer $[4 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ u. a.

Ausser diesen einfachen Gesteinen trifft man in grösster Verbreitung noch die gemengten Gesteine, an deren Zusammensetzung sich mehrere Mineralspecies betheiligen. Von diesen für die Erdkruste wichtigsten Gebirgsarten seien hier nur einige andeutungsweise genannt. Der Granit ist ein grob- bis feinkörniges krystallinisches Aggregat von Kalifeldspath (von seiner Spaltbarkeit auch Orthoklas genannt) oder Natronfeldspath (Oligoklas) — mit Quarz und Glimmer. Beim Felsitporphyr sind in eine äusserst feinkörnige Grundmasse von Quarz und Kalifeldspath grössere Krystalle derselben Species eingesprenkt, daneben auch solche von Oligoklas oder Glimmer. Der Syenit bildet ein krystallinischkörniges Gemenge von Kalifeldspath und Hornblende. Aus denselben mineralischen Elementen wie der Granit, besteht auch der Gneiss; nur erhält bei dem letzteren das körnige Gemenge von Feldspath und Quarz durch parallel vertheilte Glimmerblätter ein schieferiges Gefüge. Der Glimmerschiefer ist ein schieferiges Gemenge von Glimmer und Quarz, deren relative Verhältnisse zwischen den äussersten Grenzen schwanken. — Zahlreiche Gesteine gibt es, deren Material die wieder zusammengefügt Trümmer (Conglomerate, Breccien, Tuffe) obiger und anderer Gesteine sind. Hierher gehören auch die Sandsteine und sedimentären Schiefer.

Der oben bereits genannte Kaolin entsteht durch Verwitterung aus den Thonerdesilicaten der Gebirgsarten, besonders aus dem Feldspath, dessen Alkalisilicate unter

der Einwirkung von Luft und Wasser langsam weggeführt werden, während Aluminiumsilicat zurückbleibt; dieser Rückstand, welcher mehr oder weniger verunreinigt die Thone bildet, findet sich theils noch an der ursprünglichen Bildungsstätte, theils ist er von dort durch Wasser weggeschwemmt und an anderen Orten abgesetzt worden (Ursprung der Ackrerde).

Aus zahlreichen Analysen vulcanischer und krystallinischer Gesteine hat man Durchschnittszahlen für die Zusammensetzung der festen Erdrinde berechnet; diesen Zahlen seien weitere für den an Salzen reichen Ocean beigelegt, wie dieselben auf der Challenger-Expedition gesammelt wurden:

Zusammensetzung	O	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	H	Ti	C	Cl	Br	P	Mn	S	Ba	N	Cr
Der festen Erdrinde	47.29	27.21	7.81	5.48	3.77	2.08	2.36	2.40	0.21	0.33	0.22	0.01	—	0.10	0.08	0.03	0.03	—	0.01
Des Meeres	85.79	—	—	—	0.05	0.14	1.14	0.04	10.67	—	0.002	2.07	0.008	—	—	0.09	—	—	—
Mittel																			
einschl. der Luft	49.98	25.30	7.26	5.08	3.51	2.50	2.28	2.23	0.94	0.30	0.21	—	0.15	0.09	0.07	0.04	0.03	0.02	0.01

Gewichtsbestimmung anorganischer Körper.

Die für den qualitativen Nachweis der Metalle und ihrer Verbindungen mit Nichtmetallen (Oxyde, Chloride etc.), sowie von anorganischen Säuren und Salzen benutzten Methoden (S. 173) dienen sehr oft auch zu deren vollständiger Trennung. Sie werden jedoch bisweilen auch durch ähnliche ersetzt, sobald es sich um die Quantitätsbestimmung der Körper handelt. Während diese letztere bei Gasen und Flüssigkeiten gewöhnlich durch Messung geschieht, bedient man sich für die Bestimmung fester Körper meistens der Wägung. Der Analytiker benutzt empfindliche zweiarmlige Wagen von vorzüglicher Construction, welche für die Analyse von Mineralien und Präparaten bei einer Belastung von 1—200 Gramm noch 0.1—0.2 Milligramm mit Sicherheit angeben sollen. Wegen der Kostspieligkeit des Platins pflegt man nur die Gewichte von 0.5 g abwärts aus Platinblech anzufertigen; die grösseren sind aus Messing und galvanisch vergoldet. Für die Wägung setzt man die Substanz in einem passenden offenen oder geschlossenen Gefäss gewöhnlich auf die linke, die Gewichte auf die rechte Wagschale.

Zum Zwecke der quantitativen Analyse bringt man die, wenn nöthig im Achat- oder Stahlmörser fein gepulverte Substanz, nachdem man sie sorgfältig getrocknet und abgewogen hat, auf geeignete Weise in Lösung. — Das Trocknen geschieht je nach der Natur des Körpers an der Luft, oder in einem geschlossenen Raume (Exsiccator) in Anwesenheit hygroskopischer Substanzen (Schwefelsäure, Chlorcalcium, Kalihydrat etc.), oder bei erhöhter Temperatur in Trockenschränken, bisweilen auch im luftverdünnten Raume. Oft ist ein Wassergehalt (Krystallwasser etc.) wesentlich für die zu analysirende Substanz, in welchem Falle man mit dem Trocknen die quantitative Wasserbestimmung verbindet. — Die Ueberführung der vorbereiteten Substanz in Lösung gelingt in den einfachsten Fällen mit Hilfe von Wasser, wenn dieses nicht ausreicht, verwendet man successive verdünnte oder concentrirte Salzsäure, Salpetersäure und zuletzt Königswasser. Manche Substanzen von saurer Beschaffenheit sind umgekehrt nur in Alkalien löslich. Die Körper, welche sich gegen die vorgenannten Lösungsmittel ganz indifferent verhalten, müssen zum Zweck der Analyse „aufgeschlossen“ werden. Hierzu gehören die meisten Silicate, die Erdalkalisulfate, der Chromeisenstein u. a. Das Aufschliessen besteht im Zusammenschmelzen mit Soda, Kaliumbisulfat, Barythydrat u. s. w.; zuweilen auch in der Einwirkung von Flussäure; die behandelte Substanz geht dann unter Aenderung ihrer chemischen Beschaffenheit ganz oder theilweise in lösliche Form über. Das Nähere findet man in den Lehr- und Handbüchern der analytischen Chemie. Beispielsweise sei nur erwähnt, dass Baryumsulfat beim Zusammenschmelzen mit Soda in ein Gemenge von Baryumcarbonat und Natriumsulfat übergeht ($\text{SO}_4\text{Ba} + \text{CO}_3\text{Na}_2 = \text{CO}_3\text{Ba} + \text{SO}_4\text{Na}_2$); zieht man die Schmelze mit Wasser aus, so bleibt das unlösliche Baryumcarbonat zurück.

und in Lösung geht das Natriumsulfat, so dass man nun den Schwefelsäuregehalt des ursprünglichen Präparats leicht bestimmen kann.

Aus einer derartigen Lösung führt man die Substanz in eine zur Gewichtsbestimmung geeignete Form über. Dieses geschieht mitunter durch einfaches Abdampfen, falls der Körper durch den Lösungsprocess schon in die passende Form gebracht wurde, und störende Beimengungen nicht mit gelöst sind. Häufiger bedient man sich der Fällung, indem man die Substanz durch Hinzufügen eines Fällungsmittels als unlöslichen Niederschlag abscheidet. Von der nunmehr überstehenden Flüssigkeit trennt man den Niederschlag in der Regel durch Filtration, unter Beobachtung wechselnder Vorsichtsmaassregeln. Von allen spurenweisen Beimengungen befreit man die Substanz durch sorgfältiges Auswaschen, trocknet sie mit sammt dem Filter und glüht sie, falls sie dies trägt, wobei man das Filter zugleich, oder nach sorgfältiger Abtrennung der Fällung verbrennt. Schliesslich lässt man in einem Exsiccator erkalten und wägt nun das homogene, völlig constant zusammengesetzte Endproduct, aus dessen Gewicht sich die vorhandene Menge des betreffenden Elements unschwer berechnen lässt.

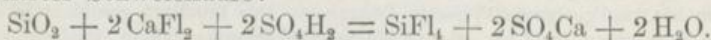
Halogenverbindungen des Siliciums.

Alle diese Verbindungen zeigen die weitgehende Analogie des Siliciums mit dem Kohlenstoff, welcher eine der vorstehenden vollkommen parallele Reihe von Derivaten liefert, die sich indessen vor den Siliciumverbindungen durch ihre grössere Beständigkeit und in Folge davon durch schärfer präcisirte Eigenschaften auszeichnen.

Siliciumfluorid, Fluorsilicium SiFl_4 .

Wurde zuerst von Scheele 1771 dargestellt, jedoch erst von Berzelius, welcher 1823 das Aufschliessen der Silicate mit Fluorwasserstoff einführt, genauer untersucht.

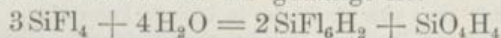
Zu seiner Darstellung erwärmt man Quarzsand (SiO_2) oder gepulvertes Glas mit Flussspath (CaFl_2) oder Kryolith und überschüssiger concentrirter Schwefelsäure:



Da Fluorsilicium durch Wasser sofort zersetzt wird, muss man das entweichende Gas über Quecksilber auffangen. Es ist farblos, raucht in Folge seiner Zersetzlichkeit zu Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoff stark an der feuchten Luft und riecht erstickend. Bei -102° erstarrt es zu einer amorphen Masse, welche bei steigender Temperatur ohne vorherige Schmelzung sublimirt.

Siliciumfluorwasserstoff oder Kieselfluorwasserstoff, SiFl_6H_2 .

Leitet man gasförmiges Fluorsilicium in Wasser, so wird es zerlegt in löslichen Kieselfluorwasserstoff und Kieselsäure, welche sich ausscheidet, sobald das Wasser mit ihr gesättigt ist:

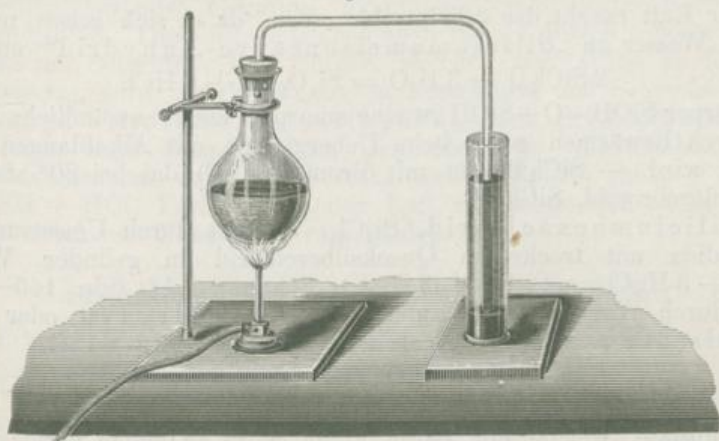


Damit die Gaszuleitungsröhre nicht durch die ausgeschiedene Kiesellagerte verstopft wird, lässt man dieselbe in eine Quecksilberschicht eintauchen, die man auf den Boden der noch trockenen Vorlage gegeben

hat und giesst erst dann das Wasser hinzu (Fig. 109). Die wässrige Lösung des Kieselfluorwasserstoffs reagirt stark sauer und gibt mit Kali- und Barytsalzen Niederschläge von fast unlöslichem durchscheinendem Kieselfluorkalium SiF_6K_2 und Kieselfluorbaryum SiF_6Ba . Durch einen Ueberschuss löslicher Basen wird die Kieselfluorwasserstoffsäure in Fluoride und Silicate zerlegt. Beim starken Eindampfen ihrer Lösung zerfällt sie in SiF_4 und 2FH , weshalb der freie SiF_6H_2 noch unbekannt ist.

Ein Hydrat des Kieselfluorwasserstoffs, wahrscheinlich $\text{SiF}_6\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, erhält man durch Einleiten von SiF_4 in abgekühlte concentrirte

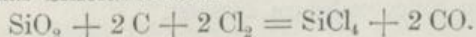
Fig. 109.



Fluorwasserstoffsäure FH als zerfliessliche, bei 19° schmelzende und bei wenig erhöhter Temperatur in ihre Componenten zerfallende harte Krystalle. Siliciumhexafluorid, Si_2F_6 . Beim Ueberleiten von Fluorsilicium über geschmolzenes Silicium; lockere, weisse feinpulverige Masse.

Siliciumchlorid, SiCl_4 .

Entsteht durch Verbrennen des Siliciums in Chlorgas. Auf Siliciumdioxyd wirken Kohle oder Chlor einzeln nicht ein; lässt man aber trockenes Chlorgas auf ein Gemenge von Siliciumdioxyd und Kohle einwirken, das man in einer Porzellanröhre zum Glühen erhitzt, so bildet sich in Folge der gleichzeitigen Einwirkung der beiden Agentien auf Siliciumdioxyd das Siliciumchlorid:

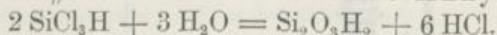


Zur Darstellung grösserer Mengen erhitzt man vorthailhaft das aus SiO_2 und Mg gewonnene Reductionsproduct (s. o.) im Chlorstrom.

Das Rohproduct wird in einer Kältemischung condensirt, durch Schütteln mit Quecksilber von Chlor gereinigt und rectificirt. Reines Siliciumchlorid ist eine farblose, an der feuchten Luft stark rauchende und stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 59° und dem specif. Gew. 1.522 bei 0° . Beim Zusammentreffen mit Wasser wird es rasch in Kieselsäurehydrat und Salzsäure zerlegt.

Siliciumchloroform, SiCl_3H .

Leitet man einen Strom von getrocknetem Chlorwasserstoffgas über nicht ganz bis zum Glühen erhitztes krystallisirtes Silicium, so erhält man ein Gemenge von SiCl_4 und SiCl_3H , aus welchem man durch fractionirte Destillation das Siliciumchloroform, vom Siedepunkt $35-37^\circ$, isolirt. Erhitzt man Kupfersilicid (im electr. Ofen dargestellt) in ClH auf 300° , so bekommt man ein Gemenge von 80 proc. SiCl_3H und 20 proc. SiCl_4 . SiCl_3H bildet eine farblose, leicht bewegliche und stechend riechende Flüssigkeit von spec. Gew. 1.6. Sie ist sehr leicht entzündlich und explodirt mit Luft gemischt schon bei geringer Erwärmung. An feuchter Luft raucht das Siliciumchloroform, da es sich schon mit eiskaltem Wasser zu „Siliciumameisensäure-Anhydrid“ umsetzt:



Der Körper $\text{SiOH}-\text{O}-\text{SiOH}$ ist eine amorphe, leicht entzündliche Masse, die durch Erwärmen sowie beim Uebergiessen mit Alkalilaugen rasch zersetzt wird. — SiCl_3H gibt mit Brom (bei 0°) das bei 80° siedende Silicochlorobromid, SiCl_3Br .

Siliciumhexachlorid, Si_2Cl_6 , entsteht durch Umsetzung des Hexajodids mit trockenem Quecksilberchlorid in gelinder Wärme ($\text{Si}_2\text{J}_6 + 3 \text{HgCl}_2 = \text{Si}_2\text{Cl}_6 + 3 \text{HgJ}_2$); Schmp. -1° ; Sdp. $146-148^\circ$. Wird durch Wasser von 0° zu Disiliciumhydroxyd oder Silicooxalsäure zersetzt: $\text{Si}_2\text{Cl}_6 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Si}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 6 \text{ClH}$.

Die Silicooxalsäure $\begin{matrix} \text{SiO} \cdot \text{OH} \\ \text{SiO} \cdot \text{OH} \end{matrix}$ ist eine weisse, in Wasser unlösliche Substanz, welche mit Basen keine Salze zu bilden vermag, sondern unter Wasserstoffentwicklung in Kieselsäure übergeht. Auch beim Erhitzen zersetzt sie sich in SiO_2 und H_2 .

Siliciumbromid, SiBr_4 .

Aus Siliciumdioxyd, Kohle und Brom. Farblose, an der feuchten Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei -13° krystallinisch erstarrt und bei 154° siedet. Specif. Gew. 2.81 bei 0° . Wasser zerlegt es zu Kieselsäure und Bromwasserstoff.

Siliciumbromoform, SiBr_3H . Farbloses, an der Luft rauchendes Liquidum. Specif. Gew. 2.7, Siedep. 115° .

Siliciumhexabromid, Si_2Br_6 . Aus dem Hexajodid mit Brom. Rhombische Tafeln. Sdp. 240° . Wird durch Wasser wie Hexachlorid unter Bildung von Silicooxalsäure zersetzt.

Siliciumjodid, SiJ_4 .

Bildet sich beim Ueberleiten von Joddampf in einem Strome von Kohlendioxyd über rothglühendes Silicium. Krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in farblosen, durchsichtigen Reguläroctaedern. Schmp. 120° . Siedep. 290° . Nicht haltbar. Wasser gibt Kieselsäure u. Jodwasserstoff.

Siliciumjodoform, SiJ_3H . Farblose Flüssigkeit. Sdp. 220° . Sp. G. 3.36. Durch Wasser zersetzlich.

Siliciumhexajodid, Si_2J_6 . Durch mehrstündiges Erhitzen des Tetrajodids mit fein vertheiltem Silberpulver. Krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff, der es bedeutend schwerer wie das Tetrajodid löst, in farblosen, kurzen, hexagonalen Prismen, die sich bei hoher Temperatur, sowie an der feuchten Luft und mit Wasser (zu Silicooxalsäure) zersetzen.

Schwefelsilicium oder Siliciumdisulfid, SiS_2 .

Leitet man über ein weissglühendes Gemisch von Siliciumdioxyd und Kohle in einer Porzellanröhre Schwefelkohlenstoffdämpfe, so erhält man seidenglänzende, biegsame, unverändert sublimirbare Nadeln von Siliciumdisulfid. Dieselben entstehen auch beim Erhitzen von amorphem Silicium mit Schwefel. Der Körper, welcher sich schon an feuchter Luft zersetzt, wird durch Wasser in Kieselsäure und Schwefelwasserstoff zerlegt. Siliciumchlorsulfhydrat, $\text{SiCl}_3\cdot\text{SH}$ bildet sich beim Durchleiten eines dampfförmigen Gemisches von Siliciumchlorid und Schwefelwasserstoff durch eine rothglühende Röhre: $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{SiCl}_3\cdot\text{SH} + \text{HCl}$. Farblose, an der Luft rauchende und höchst unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 96° .

Stickstoffsilicium oder Siliciumnitrid, Si_3N_4 .

Erhitzt man krystallisirtes Silicium in einem Stickstoffstrome zur Weissglut, so treten die Elemente zu einem weissen, amorphen Pulver $(\text{Si}_3\text{N}_4)_n$ zusammen, welches nicht schmelzbar und durchaus glutbeständig ist. An feuchter Luft zersetzt es sich jedoch allmählich unter Entweichen von Ammoniak; schmelzendes Kali zerlegt es in Kaliumsilicat und Ammoniak.

Kohlenstoffsilicium oder Siliciumcarbid, $(\text{SiC})_n$.

Diese gewöhnlich „Carborundum“ genannte Substanz wurde von dem Amerikaner Acheson entdeckt und von Mühlhäuser 1892 genauer untersucht. Siliciumcarbid entsteht beim Auflösen von Kohlenstoff in geschmolzenem Siliciumdioxyd (Quarz); der Ueberschuss des letzteren wird durch ein Gemisch von kochender Salpeter- und Flusssäure ausgezogen. Um die zu einer Darstellung erforderliche hohe Temperatur (ca. 3500°) zu erzielen, bedient man sich des elektrischen Ofens von Cowles, indem man etwa sechs Stunden den elektrischen Strom vermittelt armdicker Kohlenelektroden und eines Kerns von nussgrossen Cokesstücken durch ein Gemisch von Glassand und Cokespulver hindurchleitet, welches sich in 2 Meter langen und 1 Meter breiten Ofentrögen aus feuerfesten Ziegeln befindet. Die Reaction vollzieht sich gemäss der Gleichung: $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$; nach dem Erkalten des Ofens findet man, um den zur Stromleitung benutzten Kern von Cokeselektroden herum concentrische Schichten von Graphit (entstanden aus SiC, dessen Silicium verdampfte), krystallisirtes und amorphes Carborundum. Dasselbe bildet in ganz reinem Zustande durchsichtige farblose rhombische Krystalltafeln mit glasglänzendem Bruch, vom spec.

Gew. 3.22; es ritzt den Rubin mit Leichtigkeit. Aeusserst beständig, unlöslich in Säuren, wird es von Luft oder Schwefeldampf bei 1000° nicht angegriffen; Chlor wirkt bei 600° nur langsam, rascher bei 1000° ein. Kalihydrat verwandelt das Carborundum bei Rothglut allmählich in Kaliumcarbonat und -silicat.

In Folge seiner Härte, die nur derjenigen des Diamants und des Borcarbids (s. d.) nach steht, ist Carborundum das vorzüglichste Schleifmittel geworden, wirksamer als Schmirgel; man verwendet es theils in Pulverform, theils nachdem man es durch Zusammenbrennen mit etwas feuerfestem Thon in Form von Schleifstein oder Rädern gebracht hat. 1896 wurden bereits 600 Tonnen Carborundum hergestellt.

Auch Siliciumverbindungen der Metalle, Silicide, bilden sich in manchen Fällen durch directe Vereinigung der Componenten. So entstehen Eisensilicid SiFe_2 und Chromsilicid SiCr_2 als weisse, spröde, krystallinische Legirungen.

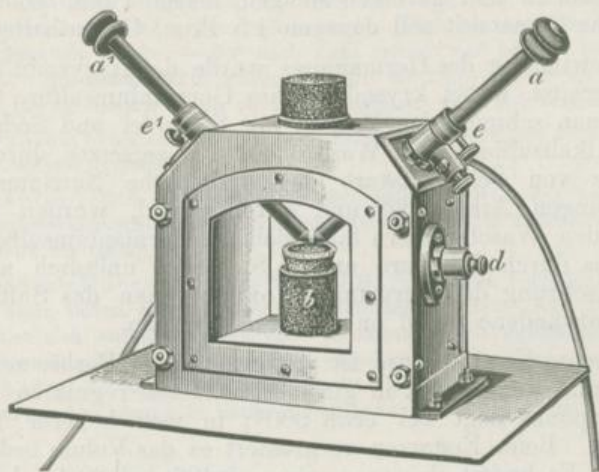
Elektrische Schmelzöfen.

Wie man einerseits im raschen Verdunsten der Gase unter vermindertem Druck ein werthvolles Hilfsmittel gefunden hat, das seit 1877 gestattete, fast sämtliche Gase zu condensiren (vgl. S. 59), und wie man sich so dem „absoluten Nullpunkt“ bis auf ein Geringes genähert hat — so ist andererseits in dem elektrischen Schmelzofen ein Heizapparat construirt worden, der die höchsten bisher zugänglichen Temperaturen noch um ein Bedeutendes zu überschreiten gestattet und leicht eine Temperatur von ca. 3000° liefert. In diesem Ofen schmilzt und verflüchtigt sich nahezu Alles. Eine höchst einfache Form wurde von Moissan benutzt, und besteht aus zwei übereinander gelegten Kalkplatten, deren untere eine Längsrinne hat, welche die Elektroden aufnimmt; in der Mitte der unteren Kalkplatte befindet sich eine Höhlung von beliebiger Grösse, welche die Substanz aufnimmt. In einem solchen Ofen erzielt man mit einem Flammenbogen von 450 Ampères und 70 Volts eine Temperatur von ca. 3000° . Bei Benützung des Ofens sind die Leitungsdrähte aufs sorgfältigste zu isoliren und die Augen durch dunkle Gläser gut zu schützen. Im Ofen schmelzen Kalk, Strontian und Magnesia bei 2500° in kürzester Zeit und scheiden sich beim Erkalten in Krystallen aus. Bei 3000° fliesst der Kalk des Ofens selbst wie Wasser, und wird zugleich theilweise durch die Kohle zu Calcium reducirt. Chromoxyd und magnetisches Eisenoxyd schmelzen bei 2250° . Bei Anwendung starker Ströme verflüchtigen sich auch Platin, Gold, Mangan, Uran, Silicium und Kohlenstoff. Anscheinend leisten nur einige Verbindungen von Metallen mit Bor, Silicium oder Kohlenstoff der Verflüchtigung bei diesen Hitzegraden Widerstand.

Ausser zur Darstellung von Carbiden, wie Calciumcarbid und Siliciden, wie Carborundum, dürfte der elektrische Ofen auch zur Reindarstellung schwer schmelzbarer Metalle, wie Chrom, Wolfram u. a. technische Verwendung finden.

Fig. 110 zeigt einen elektrischen Versuchsschmelzofen (für ca. 100 Ampère), der sich zur Ausführung kleinerer Schmelzoperationen, die man durch dunkle Gläser verfolgen kann, sehr gut eignet. Der Ofen besteht aus einem in Eisen gefassten Mantel von feuerfestem Thon und hat beiderseits Thüren von Glimmerplatten. Durch eine Oeffnung im Boden lässt sich der feuerfeste Block b, welcher den Versuchstiegel trägt, vermittelst einer Stellschraube auf und ab bewegen. In den Tiegel (aus Kohle, Kalk, Magnesit) sind die beiden Kohleelektroden a und a¹

Fig. 110.



gerichtet, in welche der Strom durch die Klemmschrauben e und e¹ eintritt; an den Enden der Elektroden sind hölzerne Knöpfe zur Regulirung angebracht; dem Lichtbogen kann man mit Hilfe eines starken Magneten jeden Weg geben.

17. Germanium.

Ge = 72.5.

Auf das periodische System der Elemente gestützt, hatte Mendelejeff bereits 1871 die Existenz eines Elementes mit dem Atomgewicht 73 vorausgesagt, welches eine zwischen Sicilium und Zinn vorhandene Lücke auszufüllen habe. Dem hypothetischen Elemente legte er den Namen „Eksasilicium“ bei und gab die Zusammensetzung sowie Eigenschaften seiner Verbindungen durch Interpolation aus denjenigen der im System benachbarten Elemente zum voraus an.

Im Sommer 1885 zeigte sich auf der „Himmelfürst-Fundgrube“ bei Freiberg ein noch nicht beobachtetes Silbererz, der Argyrodit, dessen nach dem üblichen Gang vorgenommene Analyse bei sorgfältigster Ausführung mit einem Fehlbetrag von 6 bis 7 Procent abschloss. Cl. Winkler,