Von den letzteren ist zuerst wieder das Karbid zu nennen, weil seine Darstellung über das Element hinführt. Wenn das gleich näher zu besprechende Siliziumdioxyd, d. h. Sand, mit Kohle in elektrischen Ofen hoch erhitzt wird, bildet sich zuerst Silizium nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Siliziumdioxyd}}{SiO_2} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{2C} = \underset{\text{Silizium}}{Si} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{2CO}$$

Dann folgt, sofern Kohlenstoff im Überschuß vorhanden ist, die Bildung von Karbid, SiC, und zwar so, daß eine äußere, lockere Masse den inneren, kristallinischen Kern umgibt.

Wird diese noch höher erhitzt, so verflüchtigt sich Silizium, und Graphit bleibt zurück. Hier ist also die Umwandlung des Kohlenstoffs, der in Form von Steinkohle, Anthracit usw. verwendet wurde, klar.

Das kristallinische Siliziumkarbid ist unter dem Namen »Karborundum« berühmt geworden, weil es eine diamantartige Härte besitzt. Wenn die Härte des Diamants = 10 ist, fällt Karborundum meistens mit 9,6 aus. Dies erscheint wunderbar, wenn man sieht, daß die Kristalle mit der Hand abzubröckeln sind.

Die Kristalle werden für den Gebrauch zerkleinert; dann verbindet man mit tonigen oder anderen Bindemitteln, denen man auch wohl ein verbrennliches Bindemittel, z. B. Steinkohlenteerpech, zusetzt und glüht in elektrischen Öfen, so daß wieder harte Massen entstehen.

Mit dem Karborundpulver kann man sogar Diamant polieren. Die aus den harten Massen gefertigten Feilen dienen besonders zum Polieren und Nacharbeiten von Eisen und Stahl. Sie schneiden Glas mit Leichtigkeit wie Diamant.

Danach folgen die Verbindungen des Siliziums mit Sauerstoff, d. h.

Kieselsäure und Silikate.

Eigenschaften der Kieselsäure. Siliziumdioxyd, SiO_2, das Kieselsäureanhydrid, bildet einen Hauptbestandteil unserer Erdrinde und tritt in verschiedenen Formen auf. Es ist eine weiße, amorphe oder eine in Formen des hexagonalen Systems kristallisierende Verbindung von großer Beständigkeit. Die kristallisierte hat ein bedeutendes Lichtbrechungsvermögen. Sie schmilzt erst im Knallgasgebläse zu einem durchsichtigen Glase ohne Veränderung und wird von den Atmosphärilien nicht angegriffen. Das Anhydrid löst sich nicht in Wasser oder anderen neutralen Lösungsmitteln.

Von den Säuren wirkt nur Fluorwasserstoff ein:

$$\underset{\text{Kieselsäureanhydrid}}{SiO_2} + \underset{\text{Fluorwasserstoff}}{4HFl} = \underset{\text{Siliziumfluorid}}{SiFl_4} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Von den Basen bilden Alkalien und Ammoniak lösliche, Kalk, Tonerde usw. unlösliche Silikate. Doch geht dies nicht leicht vor sich. Erst bei hoher Temperatur zersetzt Siliziumdioxyd die Karbonate und Sulfite, während Sulfate auch dann noch widerstehen. Demgemäß sind die einfachsten Vorgänge:

$$\underset{\text{Kieselsäureanhydrid}}{SiO_2} + \underset{\text{Kaliumkarbonat}}{K_2CO_3} = \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Kaliumsilikat}}{SiO_3K_2}$$

$$\underset{\text{Kieselsäureanhydrid}}{SiO_2} + \underset{\text{Natriumsulfit}}{Na_2SO_3} = \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Natriumsilikat.}}{SiO_3Na_2}.$$

Aus den Lösungen der Alkalisilikate scheiden Säuren eine Gallerte ab, welche wahrscheinlich der Formel $Si(OH)_4$ entspricht, sogenannte Orthokieselsäure, die ein Molekül Wasser abgibt, um in die Säure der eben angeführten Salze, die Metakieselsäure, überzugehen, und ein zweites Molekül, um wieder Kieselsäureanhydrid zu werden.

Es gibt also schon zwei, dem gewöhnlichen Anhydrid entsprechende Säuren und damit zwei Reihen von theoretisch möglichen Salzen. Praktisch wird die Zahl dieser Salze, der sogenannten Silikate, dadurch sehr groß, daß die Kieselsäure unter Abgabe von Wasser Anhydrosäuren bildet, welche die Reste mehrerer Moleküle, also mehrere Atome Silizium enthalten. Dieses Verhalten führt zu den sogenannten Polykieselsäuren, und denen entsprechen außerordentlich viele Silikate. Zunächst findet der Vorgang nach der Formel

$$mSi(OH)_4 - nH_2O$$

statt. Z. B. hat man:

a) $2\,Si(OH)_4 - 2\,H_2O = Si_2O_6H_4$, aber auch
b) $2\,Si(OH)_4 - 3\,H_2O = Si_2O_5H_2$,

also zwei Polykieselsäuren mit zwei Atomen Silizium, ebenso wie zwei Kieselsäuren mit einem Atom Silizium. Dazu kommen Polykieselsäuren mit drei und mehr Atomen Silizium.

Ferner nehmen alle diese Säuren, je nach den Umständen, nicht nur ein Metall, sondern mehrere auf, und zwar einwertige, Kalium und Natrium nebeneinander, aber auch zwei- und dreiwertige, Calcium, Aluminium usw. Es kommt also eine sehr große Zahl mannigfaltiger Silikate zustande; diese haben in vielen Zweigen der Technik ihre unersetzliche Bedeutung.

Vorkommen der Säure. Das Anhydrid findet sich ganz rein und mit ausgeprägter Kristallform als Quarz und Bergkristall. Diese Kristalle sind so hart, daß sie Glas ritzen. Sie nehmen sogar ein hohe Stelle in der für Mineralien geltenden Härteskala ein. Setzt man wieder die Härte des Diamants gleich 10, so ist diejenige von Quarz gleich 7.

Diese die Härte betreffenden Zahlen, welche für Karborund, für Quarz usw. gelten, bekommen besondere Bedeutung, wenn man sich auf das Gebiet der Synthese begibt, wie bei den Edelsteinen zu erläutern sein wird.

Deutlich gefärbt ist das Siliziumanhydrid in der Form von Amethyst; bedeutend weniger rein sind der gewöhnliche Quarzsand, der Sandstein und die Kieselsteine.

Auch Hydrate kommen vor.

Als Polykieselsäuren werden angesehen, weil sie beim Glühen, etwas Wasser abgeben, erstens Achat, Chalzedon, Opal und Jaspis mit grobkristallinischer Struktur, und zweitens die geradezu durch ihre Weichheit ausgezeichnete, als Kieselgur schon früher erwähnte amorphe Art der Kieselsäure, d. h. Kieselpanzer von Infusorien.

Auch im Pflanzenreiche ist die Kieselsäure sehr verbreitet, so in Halmen der Zerealien, im Bambusrohr usw.

Silikate kommen ferner nicht nur als Mineralien vor, sondern bilden ganze Gebirgsarten. Zuerst ist der Feldspat wegen seiner technischen Bedeutung zu nennen, ferner der Tonschiefer, Hornblende, Granit und Granat. Die Silikate sind aber schwer auf Kieselsäure zu verarbeiten; überdies ist das Vorkommen der freien Säure reich genug.

Infolge dieses reichen Vorkommens gibt es keine besondere Darstellung der Kieselsäure, wohl aber Reinigung derselben durch Glühen, Waschen, Schlämmen usw., wie an Beispielen zu zeigen sein wird.

Hauptsächliche Verwendung der Kieselsäure und der Silikate.

Mehrere Arten des Siliziumdioxyds bzw. der Kieselsäure werden zu den Edelsteinen gezählt, so der Opal, der Amethyst, der Jaspis, der Karneol usw. Außerdem findet Bergkristall wegen seines Brechungsvermögens für Licht Anwendung für optische Instrumente, z. B. für Polarisationsapparate und wegen seiner Unveränderlichkeit zu Gewichten, Schalen, Röhren usw.

Man kann aber auch die natürlich vorkommenden Stücke färben oder ihre Farbe verändern, wenn gewisse Beimengungen, welche die Farbe bedingen, vorhanden sind.

Die braune Farbe, welche natürlich vorkommende Chalzedone und Achate zeigen, rührt oft von Eisenoxydhydrat her. Dieses gibt beim Erhitzen auf Temperaturen, welche das Siliziumdioxyd nicht verändern, Wasser ab und wird dadurch rot, weil Eisenoxyd zurückbleibt. Man kann also durch bloßes Erhitzen einen natürlich vorkommenden

Achat lebhafter färben, in sogenannten Karneol verwandeln. Dies ist vielfach zu benutzen.

Andere Achate haben Adern von verhältnismäßig lockerer Struktur. Man kann daher Salzlösungen in diese Adern einführen und Niederschläge erzeugen. So z. B. färbt man die Adern blau, wenn man zuerst Blutlaugensalz und dann Eisenvitriol, beides durch Kochen mit den Lösungen allmählich einführt. Darauf beruht auch das Schwarzfärben solcher Adern. Man führt eine geeignete Zuckerlösung ein und behandelt dann mit Schwefelsäure, wodurch der Zucker verkohlt wird. Natürlich kann das Verkohlen auch durch stärkeres Erhitzen bewirkt werden, und so ist die Sache bereits von Plinius beschrieben, während neuerdings die Schwefelsäure bequemer ist.

Plinius[1]) beschreibt das Erhitzen mit Honig. Honig ist eine Zuckerlösung, und das Erhitzen geht nach der Angabe so weit, daß der Zucker verkohlt wird. Er sagt nämlich, man koche sieben Tage und sieben Nächte ohne Unterbrechung, wodurch Reinigung eintrete:

»excoqui melle septenis diebus noctibusque sine intermissione. Ita omni terreno vitiosoque decusso purgatum.«

So gibt es in den geheimnisvollen Überlieferungen früherer Zeit Anleitungen, die im Lichte neuerer Anschauung mannigfaltiger Anwendung fähig sind.

Eine ganz andere Benutzung der Kieselsäure ist die bei Dynamit erwähnte Benutzung von Kieselgur.

Es ergeben sich also schon manche Verwendungen der freien Säuren. Diese treten aber völlig zurück im Vergleich mit den Verwendungen der Salze.

Für die zahlreichen Benutzungen der Silikate ist folgendes maßgebend:

1. Die Alkalisilikate heißen Wasserglas, weil sie im Wasser löslich sind; dabei schmelzen sie leicht.
2. Calciumsilikat ist kaum löslich und schwer schmelzbar; es kommt in der Natur als Wollastonit usw. vor.
3. Aluminiumsilikat ist unlöslich und für die meisten Mittel unschmelzbar.

Demgemäß unterscheiden sich auch die Doppelsalze und die Salze, die mehrere Metalle enthalten, welche letzteren in der Technik große Rollen spielen.

Sie ordnen sich zu folgender Reihe, die gewissermaßen die Überschriften zu den nächsten Kapiteln abgibt:

[1]) Plinius, Hist. natur. Lib. XXXVII. cap. XII.

1. Kalium oder Natrium } Silikat, Wasserglas; wasserlöslich, leicht
« + « } schmelzbar;
2. Kalium oder Natrium + Calcium } Silikate, Glas, schwerlöslich und gut schmelzbar
« « « + Blei
« « « + Calcium + Aluminium
(dabei ist immer möglich Kalium + Natrium);
3. Calcium } Silikat, Zement und Mörtel, unlöslich
« + Aluminium } und schwer schmelzbar;
4. Aluminiumsilikat, Ton, unlöslich und sehr schwer schmelzbar.

Die ganze Reihe läßt die allmählich mit der Zusammensetzung wechselnden Eigenschaften hervortreten. Sie bildet den Übergang von löslichen und leicht schmelzbaren Silikaten zu unlöslichen und kaum schmelzbaren, und zwar so, daß mittlere Eigenschaften hervortreten.

Bei allen kommen mancherlei andere Metalle in Betracht, die nebenbei vorhanden sind und gewisse Eigenschaften bedingen, z. B. Farbe, Brechung des Lichtes, Härte usw. Dies kommt bei den einzelnen Gruppen zur Sprache. Der allgemeine Zusammenhang der Silikate wird dadurch nicht gestört. Die erste Gruppe derselben bildet das

I. Wasserglas, $Si_2O_5R^1{}_2$ — $Si_4O_9R^1{}_2$.

Eigenschaften. Das Silikat von Natrium kann kristallisiert erhalten werden.

Gewöhnlich sind die Silikate der Alkalien, sowohl eines einzelnen als mehrerer, von glasartigem Aussehen und etwas gefärbt durch Eisen usw., also durch Metallverbindungen, deren Färbevermögen bei dem Glase näher zu besprechen ist.

Das Wasserglas schmilzt wie Glas; aber die Fäden, die man zieht, erstarren sofort, und die Masse ist nicht formbar. Außerdem sind sie löslich in Wasser und reagieren alkalisch.

Sie zerfallen im chemischen Sinne leicht. Schon die Kohlensäure greift diese Silikate an, und im allgemeinen ist die Beständigkeit gering, besonders wenn sie gelöst sind. Die Lösung erfolgt aber nicht gerade leicht.

Darstellung. Um Kaliwasserglas herzustellen, erhitzt man Kieselsäure mit Kaliumkarbonat und Kohle in folgendem Verhältnis. Man schmilzt zusammen:

Quarz oder Sand .	45	Teile,
Kaliumkarbonat . .	30	«
Holzkohle	25	«