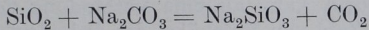


Quarzkörnchen, die oft durch Reibung abgerundet sind (Meeressand). Die Dichte des Quarzes ist = 2,6. Quarz ist hart und fest, im Schmiedefeuer unschmelzbar, wohl aber im Knallgasgebläse (Schmelzpunkt 1700°). Er wird dann teigig und läßt sich sogar wie Glas bearbeiten, das er vielfach bei der Herstellung von Apparaten ersetzt, die sehr hohe Temperaturen aushalten sollen (Röhren, Tiegel usw.). Die Gegenstände aus geschmolzenem Quarz zeichnen sich durch ihre Widerstandsfähigkeit plötzlichen Temperaturänderungen gegenüber aus. Der Quarz wird durch die meisten Reagenzien nicht angegriffen. Alle Säuren mit Ausnahme des Fluorwasserstoffs (vgl. SiFl_4) sind ihm gegenüber wirkungslos, ebenso die Lösungen der Alkalien. Angegriffen wird er durch schmelzende Basen und Karbonate und geht dann in Silikate über.



Der Tridymit ist eine seltene Form des kristallisierten Kieselsäureanhydrids.

Amorphes Kieselsäureanhydrid. Der Kiesel, Achat, Jaspis sind dichte amorphe Anhydride. Tripel und Infusorienerde (Kieselguhr) sind amorphes Anhydrid in fein verteilterm Zustande. Die beiden letzteren Mineralien bestehen aus den Kieselpanzern mikroskopischer Wesen (Infusorien und Diatomeen). Die Infusorienerde ist ein sehr leichtes Pulver, das die bemerkenswerte Eigenschaft besitzt, eine außerordentliche Flüssigkeitsmenge aufnehmen zu können, man benutzt sie deshalb zur Herstellung des Dynamits.

Künstlich erhält man das amorphe Kieselsäureanhydrid durch Erhitzen der Kieselsäuren in Form eines weißen, sich rau anfühlenden Pulvers. Das amorphe Anhydrid unterscheidet sich von dem kristallisierten durch seine Löslichkeit in Laugen. Sandstein besteht gewöhnlich aus Quarzkörnern, die durch amorphe Kieselsäure untereinander verkittet sind.

Kristallisiertes wie amorphes Anhydrid ist von hoher industrieller Bedeutung. Kieselsäurehaltige Steine sind Baumaterialien ersten Ranges. Der Sand dient zur Darstellung des Mörtels, des Glases, künstlicher Steine usw.

Kieselsäure H_4SiO_4 .

Molekulargewicht = 95,7.

401. Die Orthokieselsäure ist das Hydroxyd des Siliciums, $\text{Si}(\text{OH})_4$. Man erhält sie gelöst durch Einwirkung verdünnter Salzsäure auf die verdünnte Lösung eines Orthosilikates. Gießt man eine Salzsäurelösung in die konzentrierte Lösung von Natriumsilikat, so entsteht ein gallertiger Niederschlag von Orthokieselsäure, der sich im Überschuß von Salzsäure leicht auflöst und auch in Wasser etwas löslich ist.

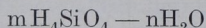
Durch Einwirkung überschüssiger Salzsäure auf ein Orthosilikat entsteht also eine Lösung, die außer der Kieselsäure überschüssige Salzsäure und ein Metallchlorid enthält. Durch Dialyse (vgl. 360) trennt man die Orthokieselsäure von diesem.

Die Orthokieselsäure gehört zu den Kolloiden (vgl. 359). Ihre Lösungen werden durch Wärme oder durch Zufügung einer starken konzentrierten Säure gefällt. Läßt man die koagulierte Kieselsäure

trocknen, so erhält man ein weißes amorphes Pulver von Metakieselsäure H_2SiO_3 , das der Kohlensäure H_2CO_3 entspricht. H_4SiO_4 erleidet also bei dem Trocknen eine teilweise Wasserabspaltung.

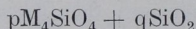
Durch Einwirkung des Fluorsiliciums auf das Wasser entsteht ein anderes unvollkommenes Anhydrid, die gallertige Kieselsäure $H_4Si_3O_8$, die aus 3 Molekülen H_4SiO_4 durch Verlust von 4 Molekülen Wasser entsteht.

Man begreift, daß die unvollkommenen Anhydride der Kieselsäure sehr zahlreich sein können; sie würden der allgemeinen Formel



entsprechen, wobei der Wert von n kleiner als $2m$ ist. Jedes unvollständige Anhydrid kann als eine Verbindung der normalen Säure mit einer gewissen Zahl von Molekülen des Anhydrids angesehen werden, man kann daher die Formel auch schreiben $pH_4SiO_4 + qSiO_2$.

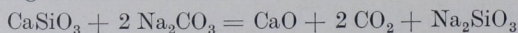
402. Fast alle Säuren sind als solche unbekannt, in der Natur findet man jedoch eine sehr große Zahl von Silikaten, manchmal sehr komplizierter Zusammensetzung, die sich durch die Formel ausdrücken läßt:



Das Verhältnis von p zu q braucht nicht unbedingt ein einfaches zu sein, wie bei den zusammengesetzten Säuren, die dem Typus der Pyro- oder Metasäuren angehören.

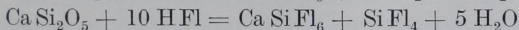
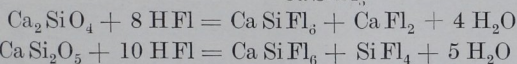
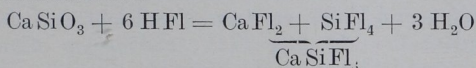
Alle Silikate sind mit Ausnahme der Alkalisilikate in Wasser unlöslich. Die Kieselsäure ist eine sehr schwache Säure, deren Lösungen kaum Lackmus röten. Daher haben auch die Lösungen von Kalium- und Natriumsilikat eine deutliche alkalische Reaktion, die eine ausgesprochene Hydrolyse anzeigt. Das Kohlensäureanhydrid der Luft zersetzt die Alkalisilikate in Gegenwart von Wasser und verwandelt sie in Karbonate und Kieselsäure. Bei Rotglut geht die umgekehrte Reaktion vor sich. Kieselsäureanhydrid zerlegt die Karbonate unter Bildung von Silikaten und Freimachen von Kohlensäureanhydrid. Die Zersetzung der Alkalisilikate durch Kohlensäureanhydrid spielt eine große Rolle bei den geologischen Veränderungen der Erdrinde (vgl. Kohlenstoff).

Die unlöslichen Silikate zerfallen in zwei Gruppen: durch Säuren angreifbare und nicht angreifbare Silikate. Viele Silikate verdanken ihrem komplizierten Molekül eine bemerkenswerte Widerstandsfähigkeit gegen Säuren. Eine große Anzahl natürlicher Silikate, Feldspat, Granat usw. gehören dazu. Andere dagegen, vor allem die, deren Molekül einfach ist, werden durch die Säuren angegriffen und in Ortho- oder gallertige Kieselsäure umgewandelt. Die Widerstandsfähigkeit der Silikate den Säuren gegenüber ist nur scheinbar. Mit der Zeit werden alle von Säuren, selbst sehr schwachen, angegriffen; manche erscheinen nur deswegen unangreifbar, weil die Langsamkeit, mit der sie sich umsetzen, zu groß ist. Alle Silikate werden von schmelzenden alkalischen Basen oder Karbonaten angegriffen und in Alkaliorthosilikate und Metalloxyd oder Karbonat umgewandelt.



Sie gehen so in durch Säure angreifbare Verbindungen über, sie sind aufgeschlossen.

Man kann auch mit Fluorwasserstoff aufschließen, dessen Einwirkung kein Silikat widersteht. Das Silicium geht in Fluorsilicium, das Metall in Fluormetall über. Beide Körper verbinden sich, so weit möglich, zu Fluorsilikaten.

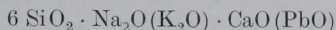


Erhitzt man das Aufschließungsprodukt zur Rotglut, so entweicht Fluorsilicium und es bleiben die durch Säure angreifbaren Fluoride zurück.

403. Schmilzt man gewisse komplizierte Silikate und läßt sie dann schnell abkühlen, so werden sie erst teigig, dann verlieren ihre Teilchen jede Beweglichkeit, ohne daß man einen genauen Erstarrungspunkt feststellen kann. Sie bilden eine amorphe, starre, mehr oder weniger durchscheinende Masse, die ein Glas darstellt. Ein geschmolzener Körper, der so allmählich in festen Zustand übergeht, ohne einen bestimmten Erstarrungspunkt darzubieten, ist kein fester Körper, es ist eine unterkühlte Flüssigkeit, deren Partikelchen ihre Beweglichkeit verloren haben. Er befindet sich im labilen Gleichgewicht. Unterkühlte Flüssigkeiten kristallisieren im allgemeinen unter dem Einfluß der geringsten Störung des labilen Gleichgewichtes, in dem sie sich befinden. Ebenso kann der Übergang einer amorphen zähen Substanz vor sich gehen, jedoch weiß man, wie schlecht sirupförmige Flüssigkeiten kristallisieren, in denen die Beweglichkeit ihrer Moleküle verringert ist. Die Zuckersirupe liefern dafür täglich Beispiele. Infolge der fast unbegrenzten Zähigkeit einer derartigen starren Flüssigkeit lagern sich die Moleküle nur sehr schwer so, daß sie kristallinische Teilchen bilden können, und die Kristallisation kann sehr lange Zeiträume erfordern, die sich mitunter nach Jahrhunderten bemessen.

Das tritt vor allen Dingen bei dem Glas in die Erscheinung, das in der Länge der Zeit oder unter dem Einfluß oft wenig bekannter Ursachen kristallinisch wird und dann seine Durchsichtigkeit einbüßt.

Mischungen von mehreren Silikaten besitzen in hohem Maße die Eigenschaft, durch Schmelzen in Glas überzugehen, zu verglasen. Die gewöhnlichen Gläser sind Mischungen schwankender Zusammensetzung eines Alkali- und eines Calciumsilikates. Im Kristallglas ist das Calcium mehr oder minder vollständig durch Blei ersetzt. Diese Silikate sind sehr reich an Kieselsäureanhydrid. Die Zusammensetzung eines guten Glases nähert sich der Formel



Je höher der Gehalt an Kieselsäure ist, desto härter ist das Glas, desto weniger schmelzbar und von Säuren angreifbar. Zu viel Kieselsäure macht das Glas spröde; ein großer Anteil von Natrium oder Kali verleiht dem Glase große Schmelzbarkeit, macht es aber durch Säuren und sogar durch Wasser angreifbar. Je mehr Kalk im Verhältnis zu

den Alkalibasen das Glas enthält, desto weniger schmelzbar und angreifbar ist es.

Das Glas wird hergestellt, indem man in Tiegeln oder im Siemensofen (Wannenofen) ein Gemisch entsprechender Teile weißen Sandes, Kalksteins und kohlen-sauren Natrons oder Kalis bis zum vollkommenen Schmelzen erhitzt. Man kann das Natriumkarbonat durch ein Gemisch von Natriumsulfat und Kohle ersetzen, das leicht von der Kieselsäure angegriffen wird.

404. Zu der Gruppe des Kohlenstoffes gehören noch zwei Metalloide von geringerer Bedeutung, das Titan und das Zirkonium, deren negativer Charakter noch weniger als der des Kohlenstoffes und der des Siliciums ausgesprochen ist. Zirkonium ist sogar ein Übergangselement zwischen den Metalloiden und den Metallen, und man kennt richtige, von ihm gebildete Salze.

Titan Ti.

Atomgewicht 47,8.

405. Titan ist ein weit verbreitetes Element, kommt aber nirgends in großen Mengen vor. Man findet es hauptsächlich als Titandioxyd TiO_2 , als Rutil, als Brookit und als Anatas. Häufig begleitet es das Eisen in seinen Mineralien und wird dann in der Schmelze wiedergefunden. Man stellt es geschmolzen her, indem man den elektrischen Lichtbogen im Vakuum zwischen Elektroden aus amorphem, zusammengepreßtem Titan übergehen läßt. Reduziert man Titansäureanhydrid durch Kohle im elektrischen Ofen, so erhält man immer ein kohlenstoffhaltiges Produkt. Durch Reduktion von Fluoritankalium mit Kalium erhält man amorphes Titan.

Titan schmilzt gegen 2300°. Seine Dichte beträgt 5,1. Es wird von Chlor, Brom und Sauerstoff bei hohen Temperaturen angegriffen. Seine Affinität zum Sauerstoff ist geringer als die des Siliciums; die Bildungswärme des Titansäureanhydrids beträgt 97 700 Kalorien. Bei Rotglut verbrennt es im Stickstoff zu einem Nitrid. Man kennt mehrere Verbindungen mit Chlor, ein Dichlorid $TiCl_2$, ein Trichlorid $TiCl_3$ oder Ti_2Cl_6 und ein Tetrachlorid $TiCl_4$. Die beiden ersten sind keine Säurechloride, das Trichlorid verhält sich sogar wie ein Salz und kann Hydrate bilden wie $TiCl_3 \cdot 4 H_2O$, eine grüne, kristallinische Verbindung. Seine wässerige Lösung ist violett gefärbt und besitzt ein starkes Reduktionsvermögen.

Das Tetrachlorid (aus $TiO_2 + 2 C + 2 Cl_2$, vgl. 397) ist im Gegenteil ein Säurechlorid. Es ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, die Wasser unter Bildung der Titansäure zersetzt. Hier wiederum erkennt man, daß, je höher die Valenz eines Elementes wird, desto mehr sein Metalloidecharakter zum Ausdruck kommt (vgl. $SbCl_3$ und $SbCl_5$). Das Titan-tetrafluorid (aus $TiCl_4 + 4 HF$) ist fest. Mit 2 HF bildet es eine Titanfluorwasserstoffsäure, die sich zwar nicht frei darstellen ließ, deren Salze jedoch mit den Fluorsilikaten isomorph sind.