

74. C. Rammelsberg: Ueber die Constitution der Silikate.

Bekanntlich bilden die Silikate weitaus die Mehrzahl der in der Natur vorkommenden unorganischen Verbindungen, der Mineralien. Die Kenntniß ihrer Zusammensetzung ist gleich wichtig für die Chemie im Allgemeinen, für die Mineralogie im Besonderen und für die Geognosie, weil sie theils für sich, theils im Gemenge den größten Theil der krystallinischen Gesteine, d. h. das Grundmaterial des uns bekannten Theils der festen Erdmasse bilden, aus dessen mechanischer und chemischer Zersetzung und Umbildung die jüngeren Gebirgsarten entstanden sind.

Die Kenntniß der chemischen Zusammensetzung der Silikate ist heute ziemlich weit fortgeschritten, doch lange noch nicht vollständig. Zweifelhaft ist die chemische Natur noch bei vielen seltenen Silikaten; andere sind offenbar Gemenge oder befinden sich in theilweise zersetztem Zustande. Sieht man von allen diesen ab, und richtet den Blick ausschließlichs auf diejenigen, deren Zusammensetzung wir mit Sicherheit zu kennen glauben, so findet man immer noch eine so große Mannigfaltigkeit in den Zahlenresultaten der Analysen und in den darauf gebauten Formeln, wie sie bei keiner anderen Säure in den Salzen sich wiederholen.

Der nächste Grund dieser Erscheinung liegt in der meist sehr langsam erfolgten Bildung der Mineralien. Welche Zeiträume gehörten dazu, centnerschwere Bergkrystalle oder auch nur jene großen Krystalle von Schwerspath hervorzubringen, die unbezweifelt aus wässrigen Flüssigkeiten angeschossen sind? Diese unendlich langsame Ausscheidung aus Lösungen sehr verschiedenen Stoffgehalts hat besonders bei den Silikaten zur Entstehung isomorpher Mischungen geführt, welche hier so überwiegen, daß die einzelnen Grundverbindungen zurücktreten, und zum Theil noch gar nicht gefunden sind. Isomorph zusammengelagerte Silikate können sehr complicirter Natur sein und dem Analytiker manche Schwierigkeiten bereiten.

Aber es ist noch ein anderer Punkt, der die Silikatformeln oft complicirt macht. Das ist die erstaunlich große Zahl von Sättigungsstufen, welche die Kieselsäure in ihren Salzen darbietet und worin sie alle anderen Säuren übertrifft. Das Atomverhältniß von Metall und Silicium in den Silikaten ist also ein sehr mannigfaches und sehr oft kein einfaches.

Eine Kieselsäure im Sinne der neueren Chemie kennen wir nicht, d. h. es fehlt ein Silikat, in welchem an Stelle von Metall lediglichs Wasserstoff stünde. Was man früher Kieselsäurehydrate nannte, sind nach meinen Untersuchungen sehr lose Hydrate des Anhydrids, $\text{Si O}^2 + x \text{ aq}$, und die Hypothese einer Säure $\text{H}^4 \text{ Si O}^4$ ist eine ganz überflüssige, da die Bildung der Silikate auf trockenem oder nassem Wege

stets mittelst des Anhydrids erfolgt. Die Existenz einer wirklichen Kieselsäure ist ebenso wenig eine Nothwendigkeit als die einer Kohlensäure H^4CO^4 oder H^2CO^3 und vieler ähnlichen Säuren, und es heißt der Phantasie einen ungebührlichen Spielraum lassen, wenn man jeder Sättigungsstufe eine besondere Säure substituirt oder gar Säuremodifikationen voraussetzt da, wo die Natur der Salze gar keinen Anlaß zu solchen Hypothesen darbietet.

Seit langer Zeit habe ich dieses Gebiet der Chemie mit Vorliebe verfolgt und bin immer mehr zu der Ueberzeugung gekommen, daß die Anzahl der Silikatstufen lange nicht so groß ist, wie man glaubt, daß namentlich die complicirteren bei schärferer Prüfung fast ganz verschwinden, und also die Constitution der Silikate im Allgemeinen eine sehr einfache ist.

Zu dieser Vereinfachung haben allerdings gewisse Anschauungen mitgewirkt, welche der neueren Chemie eigen sind, und dieser Umstand erscheint mir von großer Bedeutung. Ein Beispiel möge zur Erläuterung dienen. Die große Glimmergruppe enthält eine Abtheilung, welche wir Kaliglimmer nennen. Es sind dies Silikate von K und Al, und H. Rose begründete an ihnen seinen Ruf als Mineralchemiker. Wir besaßen bisher nahe an 30 Analysen verschiedener Kaliglimmer, aber es war ganz unmöglich, daraus eine gemeinsame Formel abzuleiten, weil das Atomverhältniß K:Al oder K:Si außerordentlich variierte und oft gar nicht einfach war. Im vorigen Jahre machte ich eine Arbeit über diese wichtigen Mineralien bekannt*); ich hatte fünf Kaliglimmer (aus Deutschland, Schweden, Nordamerika, Ostindien) sorgfältig analysirt, allein auch hier fanden sich die früheren Abweichungen. So war der Sauerstoff von Kali und Thonerde = 1:6 bis 1:8,3; der Sauerstoff von Kali und Kieselsäure ging von 1:9 bis 1:12. Da fand ich den Schlüssel zu dieser Erscheinung. Schon die Mehrzahl der älteren Analysen hatte Al:2Si ergeben; die neuen Versuche bestätigen dies. Es mußte also die Gegenwart eines dem K gleichwerthigen oder dasselbe überhaupt vertretenden Körpers die Ursache sein. Und dieser Körper ist der Wasserstoff. Ich zeigte, daß diese Glimmer erst in der Glühhitze Wasser geben, und daraus schloß ich, daß H und K, als gleichwerthige Elemente im Verhältniß je eines Atoms aequivalent, sich im Glimmer vertreten, und nun ergab die Rechnung, daß alle fünf von mir untersuchten und die große Mehrzahl der früheren ganz einfach das Molekül

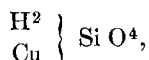


darstellen, wo $R = K$ und H in dem Verhältniß von 1:1 oder 2:3 ist.

*) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. Bd. 19 S. 400.

Ein anderes Beispiel ist folgendes*): Es giebt zwei isomorphe Gruppen von Singulosilikaten zweiwerthiger Metalle ($R^2 Si O^4$), die zweigliedrige Olivin-Gruppe, worin Mg, Ca, Fe, Mn, und die rhomboëdrische Willemit-Gruppe, worin Zn und Be vorherrschen. Zur letzteren gehört also $Be^2 Si O^4$, der Phenakit, ausgezeichnet durch die rhomboëdrische Tetartoëdrie seiner Sechskantner.

Eine nähere Vergleichung der Formen zeigte, dafs der Phenakit isomorph ist mit jenem ebenso schönen als seltenen Kupfersilikat aus der Kirgisensteppe, dem smaragdähnlichen Dioptas, sogar was das Auftreten der Tetartoëdrie betrifft. Allein der Dioptas ist ein wasserhaltiges Bisilikat $Cu Si O^3 + aq$. Wie kann dies mit dem wasserfreien Singulosilikat von Be isomorph sein? Nun fand ich, dafs der D. erst im Glühen Wasser giebt. Ist dies aber ein Produkt, so ist der D.



d. h. ein Singulosilikat, und $2H = Cu = Be$. Die Isomorphie beider Silikate ist nun naturgemäfs, denn ihre Constitution ist eine analoge. Hier sehen wir die Aequivalenz eines einwerthigen und eines zweiwerthigen Elementes.

Das Wasser der Silikate wurde bisher schlechtbin Krystallwasser genannt. An künstlichen Verbindungen machte man zuerst die Erfahrung, dafs in vielen Fällen das Wasser zur Constitution des Körpers gehört, und man führte den Begriff chemisch gebundenes (basisches) Wasser bei gewissen Phosphaten, den sogenannten Säure- und Basishydraten u. s. w. ein. Boedeker hat auch bei Silikaten basisches Wasser angenommen, jedoch ohne faktische Beweise dafür zu liefern, und die schöne Entdeckung Damours, dafs der Euklas erst in starker Glühhitze Wasser liefert, hat keine weiteren Folgen in diesem Gebiete gehabt.

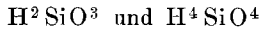
Chemisch gebundenes Wasser heifst für uns jetzt Wasserstoff im Mol. der Verbindung. Ist derselbe in hoher Temp. in der Form von Wasser entwichen, so ist der Körper in Berührung mit Wasser entweder gar nicht oder sehr schwer im Stande, die Elemente des Wassers wieder aufzunehmen. Krystallwassermoleküle dagegen trennen sich leicht ab, und bei Berührung mit Wasser wird der Körper oft leicht wieder zum Hydrat.

Auf Grund dieser Erfahrungen habe ich sehr verschiedene wasserhaltige Silikate auf ihr Verhalten in höherer Temp. geprüft, solche insbesondere, deren Constitution nach den bisherigen Ansichten ungewöhnlich, d. h. nicht sehr einfach erschien, und ich habe in der That gefunden, dafs in vielen Fällen entweder ein Theil oder sämmtliches

*) A. a. O. Bd. 20 S. 536.

Wasser dem früheren Begriff des chemisch gebundenen entspricht, und daß einfache Formeln die Constitution solcher Silikate ausdrücken, die nun H als Bestandtheil führen. Aber diese Untersuchungen müssen noch weiter fortgesetzt werden, und wenn man bei Feststellung der Constitution der Silikate auf ihre übrigen Eigenschaften, besonders auf die Krystallform Rücksicht nimmt, so ist zu hoffen, daß dieses ganze große Gebiet ebenso klar und einfach werden wird, wie viele andere es geworden sind.

Wie schon gesagt, die durch ein bestimmtes Atomverhältniß von Metall und Silicium charakterisirten einzelnen Sättigungsstufen sind nicht zahlreich, und es ist bekannt, daß die beiden, den Formeln



entsprechenden die große Mehrzahl bilden. Den älteren Ansichten entstammen die Namen Bi- und Singulosilikate für diese Reihen. Es ist nicht nothwendig, wiewohl zweckmäßig, von den Bisilikaten auszugehen, sie als normale zu bezeichnen, und danach saure und basische Silikate zu unterscheiden.

Die wasserfreien normalen Silikate umfassen die große Augitgruppe, Leucit, Beryll, Talk etc.; die wasserhaltigen die Gruppe des Apophyllits und den größten Theil der Zeolithe.

Saure Silikate sind höchst spärlich bekannt. Orthoklas, Albit und Petalit sind vielleicht die einzigen.

Unter den basischen Silikaten überwiegen die Halb- oder Singulosilikate. Sie umfassen die Gruppen des Olivins, des Willemits, Sodalits, Granats, Glimmers, Chlorits u. s. w., während Serpentin und Thon zu den Hydraten gehören.

Die beschränkte Zahl von Zwischengliedern der normalen und Halbsilikate läßt sich recht gut als Verbindungen beider auffassen. Gewisse Glimmer und die Gruppen: Cordierit und Mesotyp gehören hierher.

Die am meisten basischen, die Drittelsilikate, finden wir hauptsächlich in der Andalusit- und Euklasgruppe repräsentirt.

Es ist hier nicht der Ort, in das Detail des Gegenstandes einzugehen und das Bild der Silikatconstitution vollständig darzulegen. Die Silikate erinnern vielfach an die organischen Verbindungen, denn ihre Mannichfaltigkeit beruht nicht auf der Verschiedenheit ihrer Elemente.

Für die meisten und wichtigsten ist es gelungen, eine einfache Constitution nachzuweisen, und einfache Beziehungen derselben zur Krystallform sowie zu ihrer geognostischen und geologischen Stellung treten immer mehr zu Tage.