II. Zur Theorie der Silicate.

Von

W. Vernadsky in Moskau.

1. Die Frage über die Constitution der verschiedenen natürlichen und künstlichen Kieselverbindungen ist bis jetzt ungelöst. Sie ist aber ohne Zweifel die wichtigste Frage, welche zur Zeit in der Mineralogie zu lösen bleibt, da das Silicium in den chemischen Reactionen der Erdkruste eine wichtige Rolle spielt, welche eine Analogie nur in der Rolle des Kohlenstoffs in den organischen Verbindungen hat. Wie die Entwicklung der physiologischen Chemie nur durch Aufklärung der Constitution der Kohlenstoffverbindungen zweckmässig und rasch vor sich gehen kann, so ist die Entwicklung der Mineralogie fest verbunden mit der Lösung des Räthsels der Constitution der natürlichen Silicate. Wir sind noch weit von der vollständigen Lösung dieser Aufgabe entfernt, aber in letzter Zeit hat sich eine grosse Menge von synthetischen und analytischen Daten angesammelt, welche einen Entwurf zur Lösung einiger Fragen über die Constitution der Silicate nothwendig macht.

2. Ich erlaube mir hier so kurz wie möglich einen Beitrag zur Theorie der Silicate zu geben, welcher ausführlicher in russischer Sprache publicirt ist. Zuerst in meiner Abhandlung »Ueber die Gruppe des Sillimanit und die Rolle der Thonerde in Silicaten« im Jahre 1891¹⁾ habe ich den ersten Versuch gemacht, später (1899) in meinen »Vorlesungen über descriptive Mineralogie«, Lief. I²⁾, diesen ersten Versuch vervollständigt; jetzt bin ich mit der zweiten Lieferung meiner »Vorlesungen über descriptive Mineralogie« (die die meisten Silicate enthält) in russischer Sprache fertig. Ich wünsche aber die Resultate meiner Untersuchungen auch in einer mehr

1) W. Vernadsky, O gruppje sillimanita i rolje glinozjema w silicatach. Moskwa 1891, 100 SS. (auch in »Bull. Soc. Natur. de Moscou« 1891). Ausz. d. Zeitschr. **23**, 277.

2) W. Vernadsky, Lekcii opissatelnoj mineralogii. Wyp. I, Mosk. 1899, S. 212 —286.

in der Wissenschaft verbreiteten Sprache zu geben, als es die russische ist, da nur bei der Kritik jedes Versuches in diesen complicirten Fragen durch Fachgenossen wir eine vollständige Aufklärung erwarten können. Der Kürze wegen habe ich alle historischen und bibliographischen Daten weggelassen; diese sind in den citirten russischen Arbeiten zu finden.

3. Bei der Behandlung der Silicate müssen wir einige nothwendige Vorbemerkungen machen. Das Feld der Untersuchung ist zu gross, und unsere Kenntnisse von diesen Verbindungen sind von sehr verschiedenem wissenschaftlichen Werthe. Einfache Verbindungen — z. B. die der Olivin-Gruppe — sind in ihrer Constitution ganz klar; andere — z. B. die Silicate, welche Haloide (*Cl*, *Br*, *Fl*, *J*), Metalloide (*S*, *Sb*, *As* u. s. w.) und »seltene« Elemente enthalten — sind meistens nicht einmal in ihrer empirischen Zusammensetzung bekannt. In jeder Theorie der Silicate müssen wir uns auf die einfacheren und bekannteren Verbindungen beschränken; alle Silicate mit unbekannter procentischer Zusammensetzung muss man vorläufig bei Seite lassen, und zur Prüfung der Theorie können sie keinen Werth haben. Nur hypothetisch können wir auch zu diesen weniger bekannten Verbindungen übergehen und uns in manchen Fällen plausible Constitutionsvorstellungen machen.

4. Bei der Behandlung der Silicate lasse ich ferner provisorisch bei Seite alle Silicate, welche ausser *Si*, *O*, *H* und gewöhnlichen metallischen Elementen noch Elemente von sehr wenig bekannter Function oder solche von Haloid- und Metalloidfunction enthalten. Unter den metallischen Elementen verstehe ich die Elemente, welche in Hydraten den Wasserstoff der Hydroxylgruppe zu substituiren im Stande sind. Unter diesen metallischen Elementen müssen wir noch die Metalle der Cer- und Yttriumgruppen (*Ce*, *Y*, *La*, *Pr*, *Nd* u. s. w.) bei Seite lassen, da unsere Kenntnisse über die chemischen Eigenschaften dieser selteneren Elemente zu zweideutig und unvollständig sind. Diese ziemlich willkürliche, aber nothwendige Abgrenzung bringt bei Behandlung der natürlichen Kieselverbindungen nur wenig Unterschied mit sich, da solche Mineralien ziemlich selten und in wenigen Familien vorkommen.

5. Bei der Untersuchung der Silicate müssen wir uns noch immer erinnern, dass natürliche Silicate meist keine einfachen chemischen Verbindungen bilden. Wir finden unter ihnen verschiedene Typen physikalischer Verbindungen. Unter diesen Typen gehören die meisten besser untersuchten Silicate zu der Klasse der isomorphen Mischungen. Unter einer isomorphen Mischung werde ich eine Klasse von physikalischen Verbindungen verstehen, welche analog den festen Lösungen sind. Die chemische Formel der in die isomorphe Mischung eintretenden Verbindungen kann sehr verschieden sein, aber alle Verbindungen, welche in die Mischung eintreten, müssen einer und derselben Klasse der Symmetrie (einer und der-

selben aus den 32 Abtheilungen der Krystallstructur) angehören¹⁾. Bei der Construction von Silicatformeln werden wir nur die Formel der vorherrschenden Verbindung in der isomorphen Mischung (das ist das »Lösungsmittel« der isomorphen Mischung) annehmen.

6. Isomorphe Mischungen sind nur die bestuntersuchten Formen unter den vielen verschiedenen physikalischen Mischungen, welche bei den Mineralien existiren können, die anderen sind z. B. feste dilute Lösungen von verschiedenen Farbmitteln (z. B. Amethyst u. s. w.), natürliche mechanische Mischungen (z. B. Perthit u. s. w.), complicirte physikalische Verbindungen, »dissociirende Lösungen« (z. B. Zeolithe u. s. w.) u. s. w. Bei der Untersuchung der Constitution der verbreitetsten natürlichen Silicate kann man diese complicirteren Typen ausser Acht lassen.

7. Also haben wir als unsere nächste Aufgabe nur zu untersuchen die isomorphen Mischungen von Verbindungen, welche Si , O , H und Metalle enthalten. Alle diese Mineralien kann man sehr leicht und streng in zwei Gruppen theilen. Die erste Gruppe bilden solche Silicate, in deren isomorphen Mischungen, in den »Lösungsmitteln« (§ 5), keine Verbindungen, welche die Metalloxyde $R_2'''O_3$ enthalten, zu finden sind. In die zweite Gruppe gehören nur Silicate, welche auch Metalloxyde vom Typus $R_2'''O_3$ enthalten.

8. Bei der Untersuchung von Silicaten des zweiten Typus (§ 7) können wir zur Vereinfachung des Problems nur die wichtigste und verbreitetste Gruppe in Betracht ziehen, d. h. nur solche Silicate, welche Thonerde (Al_2O_3) enthalten. Alle Silicate mit anderen Oxyden $R_2'''O_3$, mit Fe_2O_3 , B_2O_3 , Ti_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_3 u. s. w., können nach der Analogie mit dieser Gruppe behandelt werden. Sie sind viel seltener und weniger bekannt. Ausserdem findet man nicht viele Mineralien, in deren isomorpher Mischung solche Silicate als Lösungsmittel (§ 5) enthalten sind. Wir können annehmen, dass die Structur dieser Silicate in vollkommener Analogie mit den Thonerdesilicaten zu erklären ist.

9. Die Silicate, welche Metalloxyde von Typus R_2O_3 nicht enthalten, werde ich einfache Silicate nennen. Die Silicate, welche die Oxyde R_2O_3 enthalten, werde ich nach der Natur dieser Oxyde nennen:

Alumosilicate, wenn R_2O_3 Thonerde ist,
 Ferrisilicate - R_2O_3 Eisenoxyd ist,
 Borsilicate mit B_2O_3 ,
 Chromsilicate mit Cr_2O_3 u. s. w.

Allgemein werde ich am Anfange des Wortes »Silicat« als Prädicat die Namen des Metalloxydes R_2O_3 stellen. In folgender Zusammenstellung

1) Bei Vergleichung mit flüssigen Lösungen sind die isomorphen Mischungen analog den Lösungen von Flüssigkeit in Flüssigkeit oder den Gasgemischen.

werde ich hauptsächlich die Aluminosilicate untersuchen und die Structur von Ferrisilicaten, Borsilicaten u. s. w. nach Analogie mit den Aluminosilicaten betrachten.

10. Aluminosilicate und einfache Silicate sind ganz verschieden ihrer Natur nach, und wir haben keine Uebergänge zwischen diesen zwei Hauptgruppen von Kieselmineralien¹⁾. Die scharfe Trennung beider Gruppen von Verbindungen ist auf folgende Beobachtungen gegründet:

a) Es ist keine Reaction bekannt, durch welche in Silicaten das Metall der Oxyde RO (z. B. Mg , K_2 , Na_2 u. s. w.) durch Al substituirt würde, oder umgekehrt.

b) Es giebt keine Reaction, durch welche die Aluminosilicate direct in Kieselhydrate umgewandelt werden könnten, oder umgekehrt.

c) Die natürlichen Verwitterungsproducte von einfachen Silicaten und Aluminosilicaten sind streng verschieden. Die einfachen Silicate geben ziemlich oft Kieselhydrate (Opale) und Kieselsäure (SiO_2); die Aluminosilicate können nur bei ganz besonderen, aussergewöhnlichen Verhältnissen Kieselhydrate (und Thonerdehydrate) geben, aber gewöhnlich geben sie nur Thone und Mineralien der Chloritgruppe (§ 44).

d) Bei dem Zusammenbringen von einfachen Silicaten und Aluminosilicaten bei höheren und niedrigeren Temperaturen findet nur eine einfache Verbindung derselben zu einem complicirteren Körper oder eine Substitution der Metalle der Oxyde RO statt.

e) Für complicirte Aluminosilicate, welche neben einander Thonerde und Oxyde von Typus RO enthalten, sind viele Reactionen bekannt, bei welchen als Producte Aluminate von Oxyden RO entstehen.

11. Diese zwei Klassen von Kieselverbindungen — einfache Silicate und Aluminosilicate — sind auch ganz verschieden ihrer chemischen Function nach. Einfache Silicate können ganz streng als Salze (resp. Hydrate) und complicirtere Additionsproducte von Salzen (resp. Hydraten, § 26 ff.) von verschiedenen bekannten Kieselsäuren angesehen werden. Die Versuche, auch Aluminosilicate bekannten Kieselsäuren zuzuordnen, sind im Allgemeinen misslungen. Nur einige Aluminosilicate, z. B. Leucit $K_2Al_2Si_4O_{12}$ u. s. w., können nach ihren Formeln als Doppelsalze bekannter Kieselsäuren angesehen werden, andere müssen als Salze ganz hypothetischer, unwahrscheinlicher, ziemlich complicirter Kiesel- und Polykieselsäuren betrachtet werden. Auch bei allen plausiblen Hypothesen ist es für einige Aluminosilicate unmöglich gewesen, ein Kieselsäurehydrat zu finden (z. B. für Margarit, Chloritoid, Sapphirin, Prismatin u. s. w.).

¹⁾ Man muss sich immer erinnern, dass ich nur von den »Lösungsmitteln« von isomorphen Mischungen spreche (§ 3).

12. Zur Erforschung der Natur der Alumosilicate müssen wir uns zu den bekannten Resultaten der Synthesen und zu den Beobachtungen über Paragenesis wenden. Die Natur der Thonerde ist zweideutig. Sie kann als ein Säureanhydrid angesehen werden, welches beständige Salze mit Metalloxyden — Aluminate — giebt; zu gleicher Zeit bildet sie als eine schwache Base Salze mit Säureanhydriden. Die Verbindungen von Thonerde mit gewöhnlichen Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. scheinen einen klaren salzartigen Typus zu zeigen. Nach Analogie mit diesen Verbindungen hat man auch die Alumosilicate als kiesel-saure Salze von Aluminium angesehen. Aber der salzartige Charakter von Verbindungen der Thonerde mit Säureanhydriden ist sehr zweideutig und kann nicht als vollständiges Analogon mit Verbindungen von MgO , ZnO u. s. w. gelten. Die Verbindungen von Aluminiumoxyd und Phosphorsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Salzsäure u. s. w. haben einen eigenartigen Charakter und zeigen viele Eigenschaften von sog. complexen Säuren¹⁾. Noch viel wahrscheinlicher sind die Alumosilicate als Anhydride, Hydrate, Salze (und ihre Abkömmlinge oder Additionsproducte) von complexen Alumokieselsäuren zu betrachten.

13. Die Natur der Thonerde in Silicaten kann man durch folgende experimentelle Daten bestimmen:

a) Bei den Bedingungen, unter welchen in der Natur und im Laboratorium Alumosilicate sich bilden, bilden sich gleichzeitig auch Aluminate. Die Mineralien der Spinellgruppe scheiden sich regelmässig bei höheren Temperaturen aus Silicatflüssen aus und gehören zu denselben oder nächsten Generationen, wie auch einige Alumosilicate. Eine solche Ausscheidung von Aluminaten aus Silicatflüssen kann man nur durch Annahme eines Säurecharakters der Thonerde bei diesen Bedingungen erklären.

b) Bei der Spaltung von Alumosilicaten (des Glimmerkernes § 46) durch höhere Temperaturen bilden sich auch Aluminate (Spinelle, Experiment von Vernadsky, Moroziewicz).

c) Auch bei niedrigeren Temperaturen, bei Wirkung von Wasser oder Carbonatlösungen, ist nicht selten die Zerstörung von Alumosilicaten durch Ausscheidung von Aluminaten (z. B. Experimente von Thugutt) oder Thonerdehydraten (die Bildung von Beauxit, Hydrargillit u. s. w. in der Natur) begleitet.

Alle diese Reactionen sprechen gegen die basische Natur der Thonerde in Alumosilicaten.

1) Es wäre daher wünschenswerth, auch sogenannte Doppelsalze von schwefelsaurer Thonerde mit Sulfaten zu untersuchen; viele Eigenschaften von sogenannten Alaunen sind nur durch Annahme von complicirter Structur dieser Verbindungen zu erklären.

14. Aber auch die Eigenschaften der Alumosilicate zeigen ganz klar die complexe Structur des Alumokieselkernes in diesen Verbindungen. Ich werde später nochmals auf die Erklärung dieser Erscheinung zurückkommen, jetzt aber will ich einige Facta zusammenfassen.

a) Die Verbindungen, welche nur aus Al_2O_3 und SiO_2 bestehen (Sillimanitgruppe), entsprechen durch ihre Eigenschaften den Säureanhydriden. So z. B. wenn man Pulver oder Stücke von diesen Verbindungen mit Carbonaten erwärmt, wird ein Aufbrausen, eine rasche Ausscheidung von Kohlensäure folgen (Berzelius) und ein Alumosilicat sich bilden. Es ist eine Erscheinung, welche analog der Wirkung des Quarzes auf diese Carbonate und der Bildung von Silicat ist. Aehnliche Erscheinungen können auch beim Erwärmen dieser Verbindungen mit Sulfaten, Haloidsalzen u. s. w. beobachtet werden.

b) Kaolin und andere Thone zeigen den Charakter von Säuren; so z. B. bei höheren (Gorgeu) und ziemlich niedrigen Temperaturen (Ziemjatschensky) zerstören sie Haloidsalze (KJ , $NaBr$ u. s. w.) unter Ausscheidung von freien Haloidsäuren und bilden Alumosilicate.

c) Bei verschiedenen chemischen Processen — in Natur und Laboratorium — finden sehr häufig Substitutionsreactionen der Alumosilicate statt, bei welchen der Alumokieselkern der Verbindung nicht zerstört oder durch chemische Umwandlung gar nicht berührt wird. Alle diese Reactionen können durch folgendes Schema erklärt werden:

wo x ein Säureanhydrid, M , M_1 verschiedene Metalle, Als Aluminiumkieselkern.

Diese Reaction wird aber durch einige eigenthümliche Eigenschaften der Alumosilicate in vielen Fällen complicirter, da Alumosilicate auch leicht Additionsproducte bilden (§ 26 ff.) und SiO_2 -Gruppen abspalten (§ 48) können.

d) Die Thone (Alumokieselsäuren) und die Mineralien der Sillimanitgruppe (Alumokieselanhydride) bilden sich bei Zerstörung von Alumosilicaten unter denselben Bedingungen, wie Hydrate und Anhydride bei Zerstörung ihrer Salze. Am besten kann das sehen, wenn man eine Vergleichung mit Silicaten macht:

α) Durch Erwärmung von Opalen erhalten wir SiO_2 , aus Thonen Mineralien der Sillimanitgruppe (Vernadsky).

β) Bei Zerstörung von einfachen Silicaten unter der Wirkung von Wasser und Kohlensäure in der Natur erhalten wir Opale, bei Zerstörung von Alumosilicaten Thone¹.

¹ Durch metamorphische Wirkungen: aus Silicaten Quarz, aus Alumosilicaten Sillimanit, Andalusit etc.

γ) Bei höheren Temperaturen scheidet sich in thonerdereichen Schmelzflüssen Sillimanit oder Korund aus, ganz analog den Bedingungen, unter welchen aus kieselreichen sich SiO_2 (als Tridymit, Quarz) ausscheidet (Moroziewicz).

15. Als Resultat aller Betrachtungen (§§ 10—14) müssen wir annehmen, dass Kieselverbindungen (§ 7—8) sich natürlich in zwei grosse Gruppen theilen:

I. Einfache Silicate: Salze, Hydrate (und ihre Additionsproducte) von verschiedenen Kieselsäuren und

II. Alumosilicate: Salze, Hydrate, Anhydride (und ihre Additionsproducte) von verschiedenen Alumokieselsäuren.

Nach Analogie mit den Alumosilicaten können wir die Ferrisilicate, Borsilicate u. s. w. erklären.

Viele von diesen Verbindungen beider Klassen können auch isomorphe Mischungen mit einander bilden, obgleich sie verschiedenen Klassen angehören, ganz so, wie sehr verschiedene Klassen von Flüssigkeiten (z. B. Alkohol und Aether) gegenseitig Lösungen bilden.

I. Einfache Silicate.

16. Eine sehr wichtige Eigenschaft von Silicaten, welche ihre Deutung wesentlich erleichtert, ist die Eigenschaft, grosse Gruppen zu bilden, welche Verbindungen enthalten, die sehr leicht in einander übergehen. Die Verbindungen einer und derselben Gruppe unterscheiden sich einigermassen analog den Gliedern einer und derselben homologen Reihe und enthalten immer einen Kern, welcher bei allen Reactionen unveränderlich bleibt. Eine solche kernartige Structur, die Wiederkehr in allen Silicaten einer und derselben Gruppe von einigen Elementen, deren Bindung durch gewöhnliche Agentien nicht gestört werden kann, ist ausserordentlich charakteristisch für die Silicate.

17. Unter den Reactionen, bei welchen der Kern der Verbindung nicht zerstört wird, können wir zwei verschiedene Fälle unterscheiden:

a) Die Substitutionsreactionen — z. B. für Salze und Hydrate — gewöhnliche Doppelaustauschungen von Elementen, so

b) Die Additionsreactionen, wenn zu einem Silicatkerne sich eine andere Gruppe von Elementen durch chemischen Vorgang addirt, z. B. Elemente von Wasser (H_2O) u. s. w. Diese Klasse von Reactionen ist noch viel wichtiger und verbreiteter bei den Alumosilicaten (§ 61 ff.). Als Bei-

spiel und Schema von solchen Vorgängen können wir die Bildung von Calamin aus Willemit uns vorstellen:

Am besten können wir den Gang der chemischen Veränderungen durch Structurformeln uns vorstellen. Bei den Substitutionsreactionen ist eine Veränderung des Kernes (ohne seine Zerstörung), bei den Additionsreactionen ist meistens eine Veränderung der Elemente ausser dem Kerne in Zweigketten vorhanden.

Also müssen wir in jeder Gruppe von Silicaten zwei Abtheilungen unterscheiden: 1) Salze und Hydrate und 2) Additionsproducte zu diesen Salzen und Hydraten.

18. In der Gruppe der einfachen Silicate können wir zwei grosse Gruppen unterscheiden:

- 1) Gruppe von Producten der Orthokieselsäure — Orthosilicate,
- 2) - - - - Metakeselsäure — Metasilicate.

In diese zwei Gruppen lassen sich fast alle einfachen Silicate, sowohl natürliche als künstliche, einreihen.

19. Es giebt aber einige Gruppen von künstlichen und natürlichen Producten, welche nicht dazu gehören. So entsprechen vielleicht einige Mineralien (meist Bleisalze) anderen Kieselsäuren, als die zwei vorgenannten. Diese sehr seltenen Mineralien werde ich bei Seite lassen, da sie keine Bedeutung in der Natur haben, ebenso wie sie selbst und auch die analogen künstlichen Verbindungen zu wenig bekannt sind.

20. Eine andere Gruppe, welche provisorisch auch bei Seite gelassen ist, bilden die Berylliumverbindungen, deren Deutung noch nicht aufgeklärt ist. Mendelejew, bei der Feststellung des periodischen Systems der Elemente, musste dem Berylliumoxyd die Formel BeO geben (nach Awdejew). Später ist diese Deutung durch Dichtebestimmungen einiger flüchtiger Berylliumverbindungen nur unterstützt worden. Es scheint jetzt ausserordentlich wahrscheinlich, dass in einfachen Berylliumverbindungen und Berylliumsalzen wir Be als zweiwerthiges Element ansehen müssen. Aber das periodische System der Elemente giebt keine Möglichkeit, in der Structur aller Berylliumverbindungen sich zu orientiren. Die Aehnlichkeit vieler Eigenschaften von Beryllium und Aluminium ist sehr gross; in complicirteren Beryllium-haltigen Alumosilicaten, welche durch Hautefeuille und seine Schüler erhalten wurden, in Silicowolframaten von Be , welche durch Wyrouboff genauer untersucht sind, bleibt die Deutung von Berylliumoxyd als $\overset{\text{III}}{\text{Be}}_2\text{O}_3$, welche von diesem Gelehrten gegeben ist, wahrscheinlich richtig. Es ist sehr möglich, dass Be (wie Fe , Cr , vielleicht Mn u. s. w.) sowohl als zweiwerthiges (z. B. BeO), wie auch als dreiwertiges Element erscheinen kann. Man muss noch bemerken,

dass die natürlichen Berylliumverbindungen eine ganz eigenthümliche Klasse von Mineralien darstellen, welche viel mehr Aehnlichkeit in ihren Reactionen, Eigenschaften und Paragenesis mit Alumosilicaten, als mit einfachen Silicaten zeigen. Da aber die Natur des Beryllium in Silicaten bis jetzt noch fraglich ist, werde ich diese Gruppe von Verbindungen bei Seite lassen. Wahrscheinlicher aber haben wir in den Berylliumsilicaten Verbindungen, welche analog den Alumosilicaten sind (*Be* in Silicaten dreiwertig).

21. Es bleibt noch eine dritte Abtheilung von Silicatverbindungen, welche etwas getrennt von den zwei Hauptgruppen (§ 18) von einfachen Silicaten steht, das sind die Opale und Halbpale, welche sich nicht ganz einfach auf Ortho- und Metakieselsäure beziehen lassen. Unter Opalen und Halbpalen verstehen wir sehr unbeständige Hydrate (und Salze, welche analog den sogenannten Gosilicaten sind), welche die gemeinsame Formel

haben. Es sind immer zweibasische Hydrate (und resp. Salze), welche viele Uebergänge von Si_nO_{2n} (Quarz, Chalcedon u. s. w.) bis zu $SiO(HO)_2$ (Metakieselsäure) zeigen. Diese Mineralien sind sehr unbeständig und stellen oft natürliche mechanische Mischungen dar¹⁾. Ihre Constitutionsformeln sind sehr charakteristisch; sie stellen so zu sagen einfache Ketten dar:

In ihrer Structur enthalten sie aber das charakteristische Merkmal der Metakieselsäure (die Gruppe $O=Si$).

22. Die zwei Gruppen von einfachen Silicaten (§ 18) sind ganz verschieden. Die Orthosilicate haben eine mehr ausgesprochene kernartige Constitution, als die Metasilicate. In ihren Structurformeln können wir diese zwei Gruppen unterscheiden, als:

- 1) Orthosilicate $\begin{smallmatrix} RO \\ RO \end{smallmatrix} > Si < \begin{smallmatrix} OR \\ OR \end{smallmatrix}$, nur einfache Bindung der *Si*-Atome.
- 2) Metasilicate $\begin{smallmatrix} RO \\ RO \end{smallmatrix} > Si=O$, mit einer zweifachen Bindung der *Si*-Atome.

So sind diese verschiedenen Constitutionen des Kieselkernes in den Structurformeln dieser Verbindungen ganz klar ausgesprochen.

1) Natürliche mechanische Mischungen sind gesetzmässige, nicht zufällige Erscheinungen; ihre Eigenschaften sind theilweise constant (analog den eutektischen Mischungen u. s. w.).

23. Wir haben ein einfaches chemisches Unterscheidungsmerkmal, welches schon längst bei der Bestimmung von Mineralien anerkannt, aber dessen Bedeutung, so viel ich weiss, noch nicht theoretisch erklärt ist. Das ist die Wirkung der starken Mineralsäuren HNO_3 , HCl oder H_2SO_4 auf Silicate und die Unterscheidung des Charakters der Kieselsäure, welche bei dieser Wirkung sich ausscheidet. Bei der Wirkung auf Orthosilicate ist die ausscheidende Kieselsäure gallertartig, bei der Einwirkung auf Metasilicate haben wir eine Ausscheidung von pulveriger oder sandiger Kieselsäure. Die Art der sich ausscheidenden Kieselsäure ist ausserordentlich beständig in allen Klassen von Mineralien und scheint durch verschiedene Structur der Kieselsäurehydrate bedingt zu sein. Gallertartige Kieselsäure bedeutet die Ausscheidung von unbeständiger $Si(OH)_4$, und diese Gallerten zerfallen ziemlich rasch in pulverige und sandige Kieselsäure.

Es giebt noch eine schleimige Ausscheidung von Kieselsäure. Diese »schleimige« Kieselsäure scheint eine sehr innige Mischung von beiden Kieselsäureabarten darzustellen und ist, wie wir später sehen werden (§§ 27, 33), mit einer besonderen Structur der Silicate verbunden.

1. Orthosilicate.

24. Zu den Orthosilicaten gehören die Salze und Additionsverbindungen der Orthokieselsäure. Die chemische Structur ihres Kieselkernes ist:

Durch die Wirkung von Mineralsäuren wird eine gallertartige Ausscheidung von Kieselsäure bewirkt. Hier haben wir zwei Klassen:

- 1) Salze und
- 2) Additionsproducte.

25. Die Salze, welche zu dieser Gruppe gehören, machen nur eine grosse Minerafamilie aus, die Olivingruppe, normale Salze von Orthokieselsäure. Saure Salze sind wenig bekannt; aber wahrscheinlich gehören zu denselben einige Sepiolithe $Mg_2H_8Si_3O_{12}$, welche durch die Wirkung von Säuren eine gallertartige Ausscheidung von Kieselsäure bilden (und wasserreich sind, nach Döbereiner, Lacroix). Ihre Structurformel kann geschrieben werden:

Die Sepiolithe zeigen sehr oft keine gallertartigen Ausscheidungen von

Kieselsäure durch Mineralsäuren; dann giebt die Analyse weniger Wasser (um $2H_2O$) an, und sie gehen in saure metakieselsaure Salze über:

26. Viel eigenthümlicher sind die Additionsproducte mit dem Orthosilicatkerne. Die verbreitetsten Producte werden in der Natur durch die Wirkung von Wasser erhalten, aber ausserdem können auch verschiedene andere Atomcomplexe sich direct an den Orthosilicatkern addiren. Alle diese Verbindungen kann man nicht als einfache Salze von $Si(OH)_4$ erklären, noch weniger, wenn sie Cl , Br u. s. w. enthalten. Man kann die allgemeine Formel dieser Verbindungen einfach als

schreiben, wo A sehr verschiedene Elementencomplexe, z. B. H_2O , RF , RCl , RBr , RJ , RO u. s. w., sind.

27. Die Constitution dieser Verbindungen, welche wir als einen Kern von Orthosilicat und verschiedene Elemente in Zweigketten annehmen, wird durch ihre folgende Eigenschaften klar:

a) Sie können ganz leicht durch einfaches Addiren der Gruppe A zu dem Orthosilicat erhalten werden, z. B. bei Einwirkung des Wassers addirt sich dieses zu dem Orthosilicat (meistens natürliche Reactionen), Haloidsalze von Ca , Mn u. s. w. addiren sich zu dem correspondirenden Orthosilicat bei Erwärmung (Gorgon) u. s. w.

b) Durch die Wirkung höherer Temperatur können sich diese Additionsproducte in Orthosilicat und das Product A spalten (wenn die Gruppe A flüchtig ist, wird nur das Orthosilicat bleiben).

c) Es sind viele Reactionen bekannt, bei denen der Orthosilicatkern nicht berührt oder nicht zerstört wird. Aber durch einfachen Austausch von Elementen der Gruppe A gehen diese Additionsproducte in einander über, z. B. in Serpentin u. s. w.

d) Bei der Wirkung von Mineralsäuren wird gallertartige Ausscheidung von Kieselsäure entstehen; wenn aber in A ein Metasilicat enthalten ist, bekommt man schleimige Ausscheidung von Kieselsäure.

28. Diese Additionsproducte kann man nicht als einfache Doppelverbindungen von A und Orthosilicat ansehen, da die Eigenschaften von A sehr verändert sind; so z. B. bei einigen Verbindungen wird bei ihrer Zerstörung nicht einfache Spaltung, sondern complicirtere Erscheinungen beobachtet, z. B. bei Humit $3Mg_2SiO_4 \cdot Mg_2F$ wird bei Erwärmung SiF_4 verflüchtigt, in Serpentin wird Wasser erst bei Rothgluth flüchtig u. s. w.

Gleichzeitig sind die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen ziemlich verschieden von den Eigenschaften des Orthosilicates und des Körpers A . Im Allgemeinen bilden sich bei solchen Additionsreactionen ganz leicht chromatische Verbindungen, z. B. Serpentin grün, Humitgruppe gelb u. s. w. Diese Eigenschaft ist am meisten charakteristisch für analoge Additionsproducte eines Alumosilicatkernelnes (§ 57).

29. In diesen Verbindungen wird die allgemeine Formel $nR_2SiO_4 \cdot mA$ sich in eine einfachere

umwandeln, d. h. auf ein Partikel von A viele Partikel von Orthosilicat enthalten. Man beobachtet so zu sagen eine Verdichtung des Orthosilicatkernelnes, was wahrscheinlich seine Ursache in dem grossen Molekulargewichte von $Si(OH)_4$ hat, dessen richtige Formel $[Si(OH)_4]^p$ ($p > 1$) wäre. Aber auch theoretisch, durch die Annahme solcher kernartiger Constitution dieser Additionsproducte, kann man nur wenige Verhältnisse zwischen n und m erwarten. Das ist eine Prüfung der Theorie durch beobachtete Thatsachen, welche ganz gut übereinzustimmen scheint. Der Theorie nach können die Beziehungen zwischen n und m nur sein:

$$\begin{array}{ll} 1 : 1 & 3 : 1 \\ 1 : 2 & 3 : 2 \\ 2 : 1 & \text{u. s. w.} \end{array}$$

Das ist klar aus folgenden Betrachtungen.

30. Nehmen wir irgend welches Orthosilicat, z. B. Mg_2SiO_4 und $A = MgF_2$, und schreiben ihre Structurformel, dann erhalten wir:

Wie leicht zu ersehen ist, können keine anderen Additionsverbindungen zwischen einem Partikel von Orthosilicat und A beobachtet werden. In dem Additionsproducte $mR_2SiO_4 \cdot nA$ ist, wenn $m = 1$, $n = 1$ oder 2. Auch wenn viele Orthosilicatkerne zusammentreten, wenn eine Verdichtung des Orthosilicatkernelnes entsteht, kann n nur 1 oder 2 sein, wie aus der Formel leicht zu ersehen ist. Z. B. für

Die beobachteten Thatsachen entsprechen ganz den Voraussetzungen dieser Theorie.

31. Der Theorie nach kann man einige Isomere erwarten, unter welchen ich als Beispiel nur folgende Structur berühren will. Die Structur von $mR_4SiO_4 \cdot nA$ hat einen asymmetrischen Charakter, wenn m und $n = 1$, z. B. für $Mg_2SiO_4 \cdot MgF_2$

aber die Verbindungen von derselben procentischen Zusammensetzung können auch durch symmetrische Formeln dargestellt werden, wenn wir nur diese Formeln verdoppeln:

Einige Beispiele von ähnlichen Isomeriefällen haben wir vielleicht in der Serpentinegruppe u. s. w.

32. Wir haben im Mineralreiche folgende fünf Reihen von Additionsproducten mit Orthosilikatkern, welche nach Metallen sich ordnen:

- 1) $nMg_2SiO_4 \cdot A$ $\left\{ \begin{array}{l} A = \text{Metasilicat, Serpentinegruppe.} \\ A = MgF_2, Mg(HO)_2, \text{Chondroditgruppe.} \end{array} \right.$
- 2) $nNi_2SiO_4 \cdot A$ $A = H_2O$, Numeitgruppe¹⁾.
- 3) $nCu_2SiO_4 \cdot A$ $A = H_2O$, Chrysokollgruppe¹⁾.
- 4) $nZn_2SiO_4 \cdot A$ $A = H_2O$, Calaminegruppe²⁾.
- 5) $nMn_2SiO_4 \cdot A$ $A = MnS, MnCl_2$ u. s. w., Helvingruppe (Helvin, Danalith, Friedelit u. s. w.).

33. Von allen diesen Mineralgruppen ist die wichtigste und theoretisch die interessanteste die Serpentinegruppe. Zu dieser Gruppe gehören wenigstens zwei Mineralien, welche ihren physikalischen (optischen) Eigenschaften nach ganz verschieden sind, Antigorit und Chrysotil (Serpentin). Ihre empirischen Formeln sind gleich, $Mg_3H_4Si_2O_9$. Ueber Serpentin sind viele sehr interessante Experimente angestellt worden und Versuche gemacht, eine Structurformel zu geben (Clarke und Schneider), in welcher ein verschiedener Charakter der Mg -Atome vorausgesetzt wurde. Aber diese Versuche haben kein Resultat gegeben, und man konnte keinen scharfen Unterschied zwischen den Mg -Atomen nachweisen (Lindner, Brauns). Ich glaube aber, dass wir jetzt schon viele Daten haben, welche in dem Serpentin einen verschiedenen Charakter der Si -Atome zeigen, näm-

1) Vielleicht auch A ein Nickel- (resp. Kupfer-)Metasilicat, analog der Serpentinegruppe.

2) Calamin muss man für $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ halten (Rammelsberg). Für diese Auffassung sprechen: 1) Uebergang durch Dehydratisirung in Willemit und 2) Ausscheidung gallertartiger Kieselsäure durch Mineralsäuren.

lich: 1) Bei der Spaltung durch Wärme geht der Serpentin in Orthosilicat (Olivin) und Metasilicat (Enstatit) über (Daubrée, Clarke und Schneider). 2) Der Serpentin entsteht leicht in der Natur aus Orthosilicaten (Olivin), wie auch aus Metasilicaten (Enstatit und andere Pyroxene). 3) Durch die Behandlung mit Mineralsäuren erhält man die Kieselsäure nicht als gallertartige oder sandige, sondern nur als schleimige (§ 27), sehr charakteristische Ausscheidung. Alle diese Facta zeigen, dass wir in dem Serpentin Si sowohl als $\overset{\text{Si}}{\underset{|}{=O}}$ (Metasilicat kern), sowie auch als $\overset{\text{Si}}{\underset{|}{-}}$ (Orthosilicat kern) haben. Man kann ihn sich als Additionsproduct $R_4SiO_4 \cdot A$ vorstellen, wo A Metasilicat enthält. Die Structurformel von Serpentin kann geschrieben werden:

Bei solcher Auffassung würde der Serpentin nicht durch einfachen Hydratisirungsprocess in der Natur entstehen, sondern durch die Wirkung von kieselhaltigem Wasser auf Olivin oder Pyroxen¹⁾.

2. Metasilicate.

34. Zu den Metasilicaten gehören die Salze und Additionsproducte zu den Salzen von Metakieselsäure. Ihre Structurformel ist charakterisirt durch eine doppelte Bindung an den Si -Atomen und kann schematisch als $>Si=O$ charakterisirt werden. Bei der Wirkung von Mineralsäuren scheidet sich die Kieselsäure aus den Metasilicaten als Sand oder pulverartig ab.

35. Die chemischen Eigenschaften dieser Gruppe sind viel einfacher und ganz verschieden von denen der Orthosilicate. In der Natur treffen wir fast nur Salze von Metakieselsäure, die Additionsproducte (z. B. Inesit?) sind sehr selten und wenig beständig. Wir haben hier zwei verschiedene Gruppen:

- 1) Neutrale Salze, Gruppe der Pyroxene und Amphibole.
- 2) Saure Salze, Gruppe des Talk.

36. Die polymorphe und sehr beständige Gruppe der Pyroxene und Amphibole bildet ein ausgezeichnetes Lösungsmittel in isomorphen Mischungen für verschiedene Alumosilicate und Ferrisilicate. Unter diesen Alumosilicaten und Ferrisilicaten sind die bekanntesten RAl_2SiO_6 (wo $R = Mg$,

1) Es giebt in der Natur eine sehr analoge Calciumsilicatgruppe, zu welcher Okenit und Apophyllit gehören. Leider sind die Analysen der Mineralien dieser Gruppe sehr wenig brauchbar, und Apophyllit (welcher F^- , K^- und NH_4 -haltiges Silicat enthält) ist sehr complicirt. Wahrscheinlich enthalten beide den Kern:

(*Ca*, *Fe* u. s. w.) und $R_2Al_2Si_4O_{12}$ (resp. $R_2Fe_2Si_4O_{12}$) (wo $R = Na, K$). Mit den letzteren Alumosilicaten ist eine fast ununterbrochene Reihe von isomorphen Mischungen bekannt (mit Metasilicat resp. Alumo-(Ferri-)Silicat als Lösungsmittel).

37. Die Metasilicate unterscheiden sich sehr von den Orthosilicaten, da sie kettenartige Verbindungen bilden. Analoge Körper haben wir schon bei den Opalen (§ 24) erwähnt. Ganz Aehnliches bilden z. B. saure metakieselsaure Salze. Die Structurformel von Talk kann folgendermassen geschrieben werden:

Rensselaerit, welcher $2H_2O$ mehr als Talk enthält, wird folgende Formel erhalten:

Bei dieser Verbindung sehen wir einen Uebergang in die Gruppe der Orthosilicate. Zwei Atome von *Si* haben schon ihre Metastructur verloren. Bei der nächsten Wirkung von Wasser (noch $2H_2O$) wird Rensselaerit in Orthosilicat übergehen; so finden wir eine Erklärung der Uebergänge zwischen Serpentin und Talk.

II. Alumosilicate.

38. Diese hauptsächlichste und wichtigste Gruppe der Silicate ist viel complicirter als die Gruppen einfacher Silicate, welche wir bis jetzt untersucht haben. Auch haben wir hier: 1) die Alumosilicate — Anhydride, Hydrate und Salze von verschiedenen Alumokieselsäuren (§ 14), und 2) die Additionsproducte zu jenen. Die wichtigste Gruppe ist die Gruppe von Salzen der Alumokieselsäuren. Ich werde deshalb, ehe ich zur Klassification der Alumosilicate übergehe, an die bekannten Eigenschaften dieser alumokieselsauren Salze erinnern.

39. Die allgemeine Formel derselben kann geschrieben werden:

Die Beziehungen zwischen $m:n:p$ sind sehr beständig, regelmässig und geben einen wichtigen Fingerzeig zur Aufstellung einer Theorie der Alumosilicate. Wir können als Hauptergebnisse der Untersuchungen jetzt aufstellen:

a) Die Beziehungen zwischen m und n sind immer gleich 4:4, mit anderen Worten $m=n$. Dieses höchst wichtige Resultat der Forschungen scheint mir jetzt seit den Untersuchungen von Moroziewicz (über die

Structur der Granatgruppe und die Schmelzflüsse) fest begründet. Wir können annehmen, dass, wenn diese Beziehung nicht gleich ist (wenn $m \geq n$), wir mit Additionsproducten zu dem Alumosilicat kern (in welchem $m = n$) zu thun haben.

b) Das Verhältniss zwischen SiO_2 und Al_2O_3 ist sehr einfach. Wenn $m = n = 1$, dann ist $p = 1, 2, 4, 6, 8, 10$ und 12 . Bei den natürlichen Verbindungen haben wir meistens p nicht grösser als 6 , und nur selten $8, 10, 12$ (für Lithiumsilicate, künstlich durch Hautefeuille und Péan de St. Gilles erhalten, sowie für Pollux, Milarit u. s. w.).

40. Als Hauptresultat der bis jetzt bekannten Thatsachen sehen wir (§ 39), dass nur folgende alumokieselsaure Salze beobachtet wurden (wo M einwerthiges Metall ist):

Eine solche merkwürdige regelmässige Beziehung zwischen den Elementen muss gewiss irgendwelche Erklärung erhalten und kann ganz gut durch Structurformeln ausgesprochen werden. Theoretisch können wir diese Salze auf gewisse analoge Hydrate — $H_2Al_2SiO_6$, $H_2Al_2Si_2O_8$, $H_2Al_2Si_4O_{12}$ u. s. w. — und analoge Anhydride — Al_2SiO_3 , $Al_2Si_2O_7$ u. s. w. — beziehen.

41. Bei der näheren Untersuchung dieser Salzreihe kann man sich leicht überzeugen, dass man hier zwei selbständige Gruppen vor sich hat, welche einige Analogie mit den Orthosilicaten und den Metasilicaten zeigen. Nach ihren Umwandlungen sind die Salze von der Formel $M_2Al_2SiO_6$ ganz verschieden von allen anderen. Ich werde diese erste Gruppe als Salze mit Chloritkern, alle anderen als Salze mit Glimmerkern bezeichnen (s. §§ 46 ff.). Der Unterschied zwischen beiden Gruppen von Alumosilicaten wird durch folgende Resultate der Beobachtung bestätigt:

a) Es ist keine Reaction bekannt (in Natur und Laboratorium), bei welcher die Alumosilicate mit Chloritkern direct in Alumosilicate mit Glimmerkern übergehen oder umgekehrt.

b) Alle Alumosilicate mit Glimmerkern gehen sehr leicht in einander über. In der Natur und im Laboratorium können wir sehr leicht einen aus dem anderen bekommen (z. B. Muscovit-Orthoklas, Leucit u. s. w.).

c) Alumosilicate mit Glimmerkern geben bei der Verwitterung auf der Erdoberfläche Thone (analog der Bildung von Opalen aus einfachen Silicaten)

unter der Wirkung von Wasser und Kohlensäure. Diese Reaction ist nicht bekannt für Silicate mit Chloritkern¹⁾.

d) Der Uebergang von Alumosilicaten mit Chloritkern in Glimmerkern-Alumosilicate kann nur durch Additionsproducte besonderer Structur (s. unten Uebergang von Granat in Chlorit § 63) geschehen.

e) Eine merkwürdige Eigenschaft besitzen die Chromsilicate, wenn sie in Alumosilicaten als isomorphe Beimischung enthalten sind: die Chromsilicate mit Chloritkern sind roth oder rosa gefärbt, die Chromsilicate mit Glimmerkern sind grün gefärbt. Diese verschiedene Färbung deutet auf eine ganz verschiedene Structur dieser beiden Klassen von Verbindungen.

42. Die Structurformeln dieser beiden Gruppen von Verbindungen zeigen ganz klar ihre verschiedenen Eigenschaften. Es scheint mir, dass die Structur dieser Verbindungen ganz verschieden von der Structur der einfachen Silicate ist und viele Analogien mit Aluminaten zeigt. Wir haben es hier mit complexen Säuren und ihren Salzen zu thun und müssen versuchen zu bestimmen, wie es möglich wäre, schematisch die Orientirung von Elementgruppen darzustellen, so dass sie den beobachteten Thatsachen nicht widersprechen. Die erste Frage berührt die Stellung der Hydroxylgruppen, ob sie mit *Al* oder *Si* verbunden sind. Folgende Betrachtungen scheinen mir zu zeigen, dass die erste Alternative wahrscheinlicher ist, d. h. dass der Aluminatcharakter der Alumosilicate viel ausgesprochener ist, als ihr Silicatcharakter.

43. Diese Thatsachen sind folgende:

a) Das Verhältniss zwischen den Hydroxylgruppen (resp. Metalloxydgruppen) und den Thonerdegruppen ist immer constant, aber das Verhältniss zwischen den Hydroxylgruppen und der Kieselsäuregruppe ist schwankend. Wir haben überall zwei Hydroxylgruppen auf eine Al_2O_3 (§ 39).

b) Bei verschiedenen chemischen Reactionen von Alumosilicaten mit Glimmerkern, wenn das Alumosilicat nicht zerstört ist, bleibt das Verhältniss von Al_2O_3 und $\overset{I}{M}_2O$ unverändert, aber die SiO_2 -Moleküle spalten sich ab, oder lagern sich an den Glimmerkern an.

c) Bei der vollständigen Zerstörung von Alumosilicaten bilden sich Aluminate, aber nicht Silicate (§ 43).

44. Aus diesen Beobachtungen können wir den Schluss ziehen, dass die Hydroxylgruppen mit den Aluminiumatomen der Alumosilicate verbunden sind. Aber diese Aluminiumatome bilden einen zusammengesetzten, sehr beständigen Kern mit Siliciumatomen. Dieser zusammengesetzte Kern bleibt unverändert bei den meisten chemischen

1) In der Literatur findet man einige Beobachtungen von dem Uebergange von Chlorit in Thon, aber ohne Analysen und genaue Untersuchung der Producte.

Reactionen, und diese Eigenschaft ist ausserordentlich charakteristisch für Alumosilicate. Für solche mit Glimmerkern ist sie viel frappanter ausgeprägt, als für die Mineralien mit Chloritkern. Nur sehr schwer kann dieser Kern zerstört werden, und wir sehen, dass in der Natur nur in wenigen Fällen oder nach langen Reihen von Reactionen diese Zerstörung geschehen kann (z. B. Bildung von Beauxit und Opal aus Feldspäthen u. s. w.).

45. Diese Beständigkeit des Kernes ist charakteristisch für cyklische chemische Verbindungen, und wenn wir eine Vergleichung mit gut untersuchten Theilen der Chemie, mit der sogenannten organischen Chemie, machen wollen, zeigen die Alumosilicate viel Aehnlichkeit mit den heterocyklischen Verbindungen: dieselbe Beständigkeit des Kernes bei verschiedenen Additions- und Substitutionsreactionen und sehr schwierig vor sich gehende Substitution von Elementen, welche cyklisch verbunden sind. Diese cyklischen Kerne sind aus verschiedenen Elementen zusammengesetzt.

46. Nach allem Vorhergesagten kann die Zusammensetzung von einfacheren Alumosilicaten durch folgende Structurformeln des Kernes dargestellt werden:

47. Wenn wir diese beiden Formeln genauer betrachten, so sehen wir, dass diese beiden Kerne ganz verschieden nach der Stellung der *Si*-Atome sind, und diese Verschiedenheit ist analog der Verschiedenheit zwischen Ortho- und Metasilicaten. Nach der Stellung ihrer *Si*-Atome sind die Chloritkernsilicate analog den Orthosilicaten, die Mineralien des Glimmerkernes analog den Metasilicaten; aber sie unterscheiden sich beide von diesen Verbindungen durch die Stellung ihrer Hydroxylgruppen und durch die kettenartige Natur des Chloritkernes.

48. Wir haben gesehen (§ 40), dass man viel mehr alumokieselsaure Salze beobachtet hat, als aus diesen (§ 46) zwei Formeln folgt. Wegen ihres leichten Ueberganges in die Verbindungen des Typus $R_2Al_2Si_2O_8$ haben wir allen diesen Salzen die Structur des Glimmerkernes beigelegt. Sie unterscheiden sich von den einfachen Glimmerkern-Alumosilicaten nur durch neue Paare von SiO_2 -Gruppen. Diese SiO_2 -Gruppen unterscheiden sich durch

ihre chemischen Eigenschaften von den ersten zwei Molekülen SiO_2 , indem sie ziemlich leicht ausscheiden und nicht minder leicht mit dem Alumosilicat wieder in Verbindung gebracht werden können. Diese Eigenschaft hat hervorragende Bedeutung in verschiedenartigen Synthesen der Alumosilicate. Die ersten zwei Gruppen SiO_2 sind aber davon verschieden und können nur bei Behandlung von Alumosilicat durch stärkere chemische Mittel (bei Zerstörung des Alumosilicats) ausgeschieden werden. Diese zwei SiO_2 -Gruppen gehören dem Kerne an und sind cyklisch verbunden mit Al , O u. s. w.; alle anderen SiO_2 -Gruppen sind viel lockerer gebunden und müssen in Nebenketten enthalten sein. Wir können die Structurformeln aller dieser Verbindungen so schreiben:

Die neuen SiO_2 -Gruppen stehen in Nebenzweigen und sind anders verbunden, als die zwei Gruppen von SiO_2 , welche mit Al_2O_3 heterocyklische Kerne bilden. Aus diesen Formeln klärt sich noch eine andere Eigenschaft der Alumosilicate auf, welche durch empirische Beobachtungen gefunden ist: symmetrische Formeln sind nur möglich, wenn die SiO_2 -Moleküle paarweise weggelassen oder addirt werden. Aus den Formeln sieht man, dass nur Alumosilicate möglich sind (wenn symmetrische Formeln für beständige zu halten sind), wenn wir in ihnen haben:

49. Aus diesen Betrachtungen folgt, dass wir folgende Alumokieselsäuren haben:

4) Alumokieselsäure mit Chloritkern (Chloritsäure): $\text{H}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$.

- 2) Alumokieselsäuren mit Glimmerkern (Glimmersäuren): $H_2Al_2Si_2O_8$
 $H_2Al_2Si_4O_{12}$
 $H_2Al_2Si_6O_{16}$
 $H_2Al_2Si_8O_{20}$
 $H_2Al_2Si_{10}O_{24}$
 $H_2Al_2Si_{12}O_{28}$.

So sehen wir, dass die Alumokieselsäuren der Glimmergruppe eine homologe Reihe bilden, deren Glieder durch $2SiO_2$ sich unterscheiden, was auch durch die Bedingung der Bildung symmetrischer Formeln mit Glimmerkern sich aussprechen lässt.

1. Gruppe mit Chloritkern.

50. Nach diesen allgemeinen Betrachtungen können wir zur Untersuchung verschiedener Mineralien der beiden Gruppen von alumokieselsauren Salzen übergehen. Die erste Gruppe unterscheidet sich durch die Structur des Kernes, in welchem keine doppelte Bindung bei den SiO -Atomen vorhanden ist, d. h. mit dem (kettenartigen) Kerne:

Diese Gruppe von Mineralien besteht aus Salzen und ihren Additionsproducten, aber fast alle Glieder der Gruppe sind sehr wenig untersucht. Die Salze und Additionsproducte können mit einander isomorphe Mischungen geben. Die Additionsproducte sind viel verbreiteter. Von den einfachen Salzen sind wenige Verbindungen bekannt, z. B. Margarit $CaAl_2SiO_6$, einige Chlorite u. s. w. ¹⁾. Es ist nicht möglich, diese Salze von ihren Additionsproducten zu trennen. Die Mineralien mit Chloritkern bilden sehr zusammengesetzte isomorphe Mischungen, deren einfache Bestandtheile bis jetzt nur wenig und unvollständig aufgeklärt sind. Sie geben auch isomorphe Mischungen mit Metasilicaten (§ 36).

51. Die unvollständigen Untersuchungen dieser Mineralien erlauben bis jetzt keine festgestellten chemischen Formeln zu schreiben; für die meisten Verbindungen können wir auch nicht einmal empirische Formeln geben. Nur die Untersuchung der chemischen Umwandlungen in der Natur, sowie einige synthetische Versuche begründen die Behauptung, dass alle diese Mineralien zu den Silicaten mit Chloritkern gehören. Alle diese Silicate können erstens ziemlich leicht in einander übergehen oder auf der Erdoberfläche

¹⁾ Hierher gehört auch Prismatin.

chloritartige Producte geben und zweitens wandeln sie sich nicht in Alumosilicate mit Glimmerkern oder Thone um. Die chemische Analyse widerspricht nicht der Möglichkeit dieser Behauptung.

52. Zu diesen Mineralien, deren allgemeine Formel

können gerechnet werden:

I. Die Staurolith- und Clintonitgruppe

(Staurolith, Clintonit, Chloritoid, Margarit, Xanthophyllit).

Hierher gehören einige einfache Alumosilicate, z. B.

Aber die meisten sind sehr complicirt und können nur durch die allgemeine Formel $mR_2Al_2SiO_6 \cdot A$ dargestellt werden. Der Atomcomplex A ist theilweise Aluminat oder thonerdereiches Alumosilicat.

II. Chloritgruppe.

Diese wichtige Gruppe enthält keine Verbindungen, von welchen auch nur empirisch richtige Formeln bekannt sind. Wir haben hier Additionsproducte und innige isomorphe Mischungen von Alumo- und Ferrisilicaten ($R_2Al_2SiO_6$ mit $R_2Fe_2SiO_6$). Alle diese Körper sind durch Uebergänge mit einander verbunden. Der Atomcomplex A ist meistens ein an Wassermolekülen reiches Silicat. Die bekannten Verbindungen können in folgende Untergruppen getheilt werden:

1. Chlorite mit vorherrschendem Alumosilicat (im Kerne meistens $MgAl_2SiO_6$)	}	Leukopennin, Leuchtenbergit,
Pennin, Klinochlor.
2. Chlorite mit Alumo- und Ferrisilicat (im Kerne meistens $Fe(Al, Fe)_2SiO_6$)	}	Prochlorit.
3. Chlorite mit vorherrschendem Ferrisilicat (im Kerne meistens $FeFe_2SiO_6$)	}	Thuringit, Chamosit,
Cronstedtit.
4. Chlorite mit viel Chromsilicat	}	Kämmererit, Rhodochrom.
5. Chlorite, welche reich an Wasser ¹⁾ sind (Hydrochlorite)	}	Jelferisit, Vermiculit.

¹⁾ Dieses Wasser in Hydrochloriten (sowie in Hydromica u. s. w.) scheint eine Lösung in Alumosilicat zu bilden. Alle ähnlichen Erscheinungen lasse ich hier bei Seite.

III. Melilithgruppe.

Die Stellung dieser Gruppe ist nicht klar. Gehlenit kann ziemlich gut als

dargestellt werden. Vielleicht haben wir hier ein Additionsproduct zu dem Orthosilicat, wo A Alumosilicat ist ¹⁾.

53. Die Unmöglichkeit, auch nur ihre procentische Zusammensetzung durch eine einfache Formel auszusprechen, erlaubt keine theoretische Formel aufzustellen. Im jetzigen Zustande der Frage muss man jede Theorie dieser Verbindungen (Silicate mit Chloritkern) bei Seite lassen, und alle Formeln, welche für diese Verbindungen durch Clarke, Groth, Tschermak u. A. gegeben sind, können nur theoretisch und schematisch sein. Als einen Gewinn der hier aufgestellten theoretischen Ansichten halte ich die strenge Begrenzung dieser Gruppe. Nur durch weitere neue Untersuchungen können wir eine Aufklärung über die Structur dieser Gruppe erwarten.

2. Gruppe mit Glimmerkern.

54. Viel wichtiger und viel besser untersucht ist die Glimmerkerngruppe der Alumosilicate. Zu dieser Gruppe gehören die verbreitetsten und wichtigsten Mineralien. Als Kennzeichen dieser Gruppe können wir aufstellen:

a) Alle diese Verbindungen gehen leicht in einander (in Natur und Laboratorium) über.

b) Auf der Erdoberfläche gehen sie alle in Thone über.

c) Ihre Structurformel enthält einen gemeinsamen heterocyklischen Kern, welcher sehr wenig durch die meisten Reactionen sich umwandelt. Die Si -Atome sind verschieden ihrer Natur nach; zwei können nur bei der Zerstörung der Verbindung entnommen werden und haben doppelte Bindung, die anderen können leicht weggeführt oder addirt werden. Die Kernstructur kann schematisch durch folgenden Cyklus dargestellt werden:

55. Die verschiedenen Salze von Glimmerart (§ 49) geben leicht mit

1) Auch scheinen die Bedingungen, bei welchen der Gehlenit (resp. Melilith) sich bildet, mehr für seine Orthosilicatstructur, als für Alumosilicat mit Chloritkern zu sprechen.

einander isomorphe Mischungen, z. B. Anorthit und Albit. Sie können aber auch leicht isomorphe Mischungen mit einigen Silicaten (und Aluminaten?), z. B. mit Metasilicaten (Aegirin) und ihren Additionsproducten geben. Die Additionsproducte mit Glimmerkern sind ausserordentlich verbreitet und wichtig.

56. Alle Additionsproducte können direct durch das Zusammenbringen von Glimmerkern-Alumosilicat mit verschiedenen Atomcomplexen bei bestimmten Temperaturen synthetisch erhalten werden. Ihre allgemeine Formel ist:

wo $m = 1, 2, 3$ u. s. w. Dieser Atomcomplex A kann durch einfache Reactionen in einen anderen Atomcomplex A_1 umgewandelt werden, so dass der Kern der Verbindung unverändert bleibt. Der Atomcomplex A oder A_1 verändert durch das Eintreten in das Alumosilicat seine Eigenschaften (§ 28), so dass wir hier keine sogenannte doppelte Verbindung haben.

57. Die physikalischen Eigenschaften der Additionsproducte sind in einigen Beziehungen eigenthümlich. Ich will hier nur eine Eigenschaft berühren, da sie sehr wichtig und durch die Structur bedingt ist. Die Additionsproducte von farblosen Alumosilicat und Atomcomplex A sind stark chromatisch. Man kann jetzt noch nicht sagen, ob dies eine allgemeine Eigenschaft ist, aber sie ist sehr verbreitet. Wenn das Additionsproduct weiss ist, zeigt es nichtsdestoweniger ein Absorptionsspectrum. Als Beispiel von solcher charakteristischer Wirkung können wir z. B. nennen:

$p Na_2 Al_2 Si_2 O_8 A$, rosa und roth (Cancrinit), gelb (Cancrinit, Nephelin), blau (Ultramarin, Häüyn und Sodalith), roth (Ultramarin mit Se) u. s. w.

$R_2 Al_2 Si_2 O_8 \cdot R_2 SiO_4$, Granate u. s. w.

58. Die Classification dieser Alumosilicate ist bei der Verbreitung von isomorphen Mischungen sehr verschiedenartiger Structur ziemlich complicirt. Ich werde hier nur eine allgemeine Uebersicht von einigen wichtigeren hierher gehörigen Mineralgruppen geben.

I. Glimmergruppe.

Das wichtigste Glied der Gruppe ist $(K, H)_2 Al_2 Si_2 O_8$ (rein in Muscovit):

Die Analyse von verschiedenen Glimmerarten kann leider keine gute chemische Formel geben, da die Structur der verschiedenen einfachen Verbindungen, die in die Glimmer eingehen, unbekannt ist. Es scheint, dass in den Biotiten in der Mischung eine Verbindung mit dem *Si*-Atome von der Structur $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}- \\ | \end{array}$ eintritt, z. B. $(K, H)_2Al_2Si_2O_8 \cdot (Mg, Fe)_2SiO_4$, d. h. das Additionsproduct:

(was durch Uebergänge von Biotit in Granat und Chlorit bestätigt ist).

Die Glimmergruppe kann in vier Abtheilungen getheilt werden:

- 1) Muscovitreihe (vorherrschend $R_2Al_2Si_2O_8$): Muscovit, Paragonit, Phengit, Lepidolith, Fuchsit.
- 2) Biotitreihe (vorherrschend $mR_2Al_2Si_2O_8 \cdot (Fe, Mg)_2SiO_4$): Phlogopit, Meroxen, Anomit, Zinnwaldit.
- 3) Lepidomelanreihe (vorherrschend $mR_2Fe_2Si_2O_8 \cdot (Fe, Mg)_2SiO_4$): Lepidomelan.
- 4) Hydromica: Glaukonit, Damourit, Hydrobiotit.

59. Die zweite Gruppe dieser Alumosilicate bildet die des Leucit mit dem Kerne

Die reine Säure von dieser Structur ist Pyrophyllit. Zu der Leucitgruppe gehören: Leucit, Spodumen, Jadeit, Aegirin (Ferrisilicat). Sie hat die sehr ausgeprägte Eigenschaft, leicht isomorphe Mischungen mit Metasilicaten (Augit-Hornblende) zu bilden.

60. Feldspathgruppe. Zu dieser wichtigsten Gruppe gehören die isomorphen Mischungen von $R_2Al_2Si_2O_8$ ($R=Ca, Ba$) und $R_2Al_2Si_6O_{16}$ ($R=Na, K$). Die Structur der letzten Glieder ist:

61. Wir haben noch kieselsäurereichere Verbindungen, z. B. Petalit, aber ausser diesen Gruppen haben wir keine Alumosilicate mehr, in welchen die einfachen Salze die Hauptrolle als Lösungsmittel spielen. In allen anderen stehen am ersten Platze Additionsproducte.

Von diesen ist die Nephelingroupe die wichtigste. Ihre allgemeine Formel ist: $n\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot A$ (wo $n = 2$ und 3). Wir haben hier:

- $A = \text{SiO}_2$, Nephelin,
- $A = (\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{CO}_3$, Cancrinit,
- $A = (\text{Na}_2, \text{Ca})\text{SO}_4$, NaCl , Davyn,
- $A = \text{NaCl}$, Sodalith,
- $A = \text{CaSO}_4$, Na_2SO_4 , Haüyn, Nosean,
- $A = \text{NaHS}$, Ultramarin.

Die synthetischen Daten, welche wir über diese Gruppe haben (leichte Bildung aus und Uebergang in Kaolin, Glimmer u. s. w., leichter Uebergang in einander (Austausch des Atomcomplexes A), einfache synthetische Bildung durch blosse Wirkung von A auf $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ u. s. w.), erlauben die Aufstellung von Structurformeln. Als Beispiel für α -Sodalith

$(2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{NaCl})$:

(wahrscheinlich doppelte symmetrische Formel, d. h. $4\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{NaCl}$).

62. Ich werde hier als Beispiele noch zwei andere wichtigere Gruppen von Additionsproducten beibringen: Epidotgruppe und Granatgruppe. Die Analysen für viele Mineralien der Epidotgruppe geben eine bestimmte, unzweifelhafte Formel: $3R_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot R(\text{OH})_2$, z. B. für den reinen Ca -Zoisit: $3\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}(\text{HO})_2$. Leider sind diese Producte synthetisch noch nicht erhalten, aber wir wissen, dass sie in der Natur bei niedrigen Temperaturen aus Plagioklasen zu erhalten sind und unter der Wirkung von Ca - und Fe -haltigen

64. Ich werde nur noch einige Bemerkungen über andere Klassen von Alumosilicaten machen. Ausser den Salzen für die Alumosilicate haben wir auch noch freie Säuren, sogenannte Thone. Es scheint, dass für Chloritkernsilicate bis jetzt kein Thon beobachtet wurde. Schlösing und Zemjatschensky konnten nicht die selbständige Existenz von $H_2Al_2SiO_6$ beweisen.

Thone.

65. Die chemische Natur der Thone als Säuren ist in §§ 13—14 gezeigt. Ich will hier noch bemerken, dass wir in der Natur Hydrate und ihre Additionsproducte haben. Als Beispiel kann man den wichtigsten Repräsentanten der Gruppe, Kaolin, beibringen. Wir können die Formel des Kaolin schreiben:

Wie wir aus dieser Formel sehen, ist der Charakter der Hydroxylgruppen verschieden. Wir haben hier ein Additionsproduct zu der Glimmersäure, d. h. $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot A$, wo $A = H_2O$ ist. Der verschiedene Charakter von Hydroxylgruppen ist durch Versuche bestätigt: 1) Ein Molekül von H_2O kann bei viel niedrigerer Temperatur ausgeschieden werden, als das andere. Es kann leicht zurückgenommen werden, wenn das andere Molekül H_2O nicht ausgeschieden ist (d. h. wenn der Kern nicht zerstört ist); 2) bei Verlust von einem H_2O -Molekül sind die chemischen Eigenschaften des Kaolin verändert, z. B. wird derselbe dann leicht in Säuren »löslich« (Zemjatschensky); 3) nur ein H_2O -Molekül (welches an Al gebunden ist) kann durch Metalloxyde substituiert werden. Aus Kaolin werden wir immer die Salze $M_2Al_2Si_2O_8$ erhalten (nicht $M_4Al_2Si_2O_9$), z. B. $Na_2Al_2Si_2O_8$, $K_2Al_2Si_2O_8$ u. s. w. Theoretisch können wir noch die Aufnahme von einem dritten Molekül H_2O erwarten, wie es bei Halloysit beobachtet ist:

Die freie Glimmersäure $H_2Al_2Si_2O_8$ ist nicht bekannt. Es scheint, dass sie leicht aus Rectorit¹⁾ zu erhalten ist, da Rectorit bei 120^0 Wasser verliert und in die Verbindung:

übergeht, welche ein Analogon des Pyrophyllit bildet und im freien Zustande in der Natur unbekannt ist.

66. Alle Thone können als natürliche mechanische Mischungen von folgenden Säuren und ihren Additionsproducten angesehen werden:

- 1) Kaolin $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ (zum Theil asymmetrischer Rectorit?).
- 2) Halloysit $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot 2H_2O$.
- 3) Pyrophyllit $H_2Al_2Si_4O_{12}$.
- 4) Montmorillonit $H_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O$.
- 5) Nontronit $H_2Fe_2Si_2O_8 \cdot H_2O$.

Vielleicht können noch einige andere theoretisch mögliche Glieder vorhanden sein: $H_2Al_2Si_2O_8$, $H_2Al_2Si_4O_{12} \cdot H_2O$ u. s. w. Es ist möglich, dass in einige Thone auch Opale (Allophan) und Aluminiumoxydhydrate (z. B. im Dillnit) eingehen können.

67. Wir haben noch eine besondere Gruppe von Mineralien, von freien Alumokieselanhydriden, in der Gruppe des Sillimanit. Hier haben wir den Kern der Chloritgruppe und deren Additionsproducte verbreitet. Auch isomorphe Mischungen mit nicht vollständigen Hydraten (Anhydriden, deren O nur theilweise durch HO substituirt ist) und Haloidverbindungen sind zu beobachten (Zunyt, Topas). Es ist merkwürdig, dass hier ein Additionsproduct in die Gruppe A, meistens reich an Al_2O_3 , eingeht (s. § 52). Nur Xenolith ist vielleicht ein Anhydrid (Additionsproduct) mit Glimmerstructur.

¹⁾ Es wäre sehr wünschenswerth, den Rectorit genau zu untersuchen. Seine Formel (ein unbeständiges Isomeres von Kaolin?) ist etwas fraglich. Aber seine physikalischen Eigenschaften erlauben keine Verwechselung mit Kaolin. Ist seine Formel:

68. Ich werde hier nicht ausführlicher in die weitere Entwicklung dieser theoretischen Ansichten eingehen. Ich bin mir vieler Lücken und Unklarheiten der Theorie bewusst, aber ich publicire nichtsdestoweniger diesen Entwurf, da er von anderen Klassificationsversuchen durch Hervorhebung von synthetischen Versuchen und chemischen Eigenschaften sich unterscheidet, mehrere Processe auf der Erdoberfläche einfacher explicirt und viele Fingerzeige für Synthesen giebt. Als Anhang in Form einer Tabelle ist ein Versuch der Klassification der natürlichen Silicate beigegeben.

Anhang.

Klassification der wichtigsten natürlichen Silicate.

A. Einfache Silicate (Salze, Hydrate und ihre Additionsproducte).

I. Hydrate.

1. Gruppe der Opale und Halhobale (§ 21).

II. Salze.

a) Orthokieselsaure Salze und ihre Additionsproducte.

1. Orthokieselsaure Salze.

2. Gruppe des Olivin (Olivin, Forsterit, Fayalit, Willemit, Troostit, Monticellit u. s. w.).

3. - - Sepiolith (saure Salze).

2. Additionsproducte.

4. Gruppe des Chondroit (Humit, Klinohumit, Chondroit etc.).

5. - - Serpentin (Serpentin, Antigorit etc.).

6. - - Chrysokoll (Chrysokoll, Asperiolith).

7. - - Numeit (Numeit, Rewdjanskite, Garnierit etc.).

8. - - Calamin.

b) Metakeselsaure Salze.

9. Gruppe der Pyroxene und Amphibole.

10. - des Talk (saure Salze).

11. - - Apophyllit (Additionsproducte? s. § 33 Anm.).

B. Alumosilicate und die ihnen isomorphen Ferrisilicate, Chromsilicate etc. (complexe Anhydride, Salze, Hydrate und ihre Additionsproducte).

I. Complexe Anhydride und ihre Additionsproducte.

12. Gruppe des Sillimanit (Sillimanit, Andalusit, Disthen, Dumortierit, Xenolith, Topas).

II. Complexe Säuren (Hydrate) und ihre Additionsproducte.

13. Gruppe der Thone und Bole (Kaolin, Halloysit, Pyrophyllit, Montmorillonit, Nontronit).

III. Complexe Salze und ihre Additionsproducte.

a) Salze mit Chloritkern und ihre Additionsproducte.

14. Gruppe. Staurolith.

15. Gruppe. Clintonit (Margarit, Clintonit, Chloritoid, Xanthophyllit).
 16. - Chlorit (Leukopennin, Pennin, Leuchtenbergit, Klinochlor, Prochlorit, Thuringit, Cronstedtit, Chamosit, Jefferisit, Vermiculit).
 17. - Melilith (Melilith, Gehlenit) vergl. § 52.

b) Salze mit Glimmerkern und ihre Additionsproducte.

18. Gruppe der Glimmer (Muscovit, Paragonit, Serieit, Anomit, Lepidolith, Meroxen, Phlogopit, Lepidomelan, Zinnwaldit, Glaukonit, Fuchsit, Damourit, Hydrobiotit).
 19. - Leucit (Leucit, Spodumen, Jadeit, Aegirin).
 20. - Feldspäthe (Orthoklas, Natronorthoklas, Mikroklin, Anorthoklas, Albit, Anorthit, Labrador, Andesin, Oligoklas, Bytownit, Perthit).
 21. - Petalit.
 22. - Nephelin (Nephelin, Sodalith, Cancrinit, Nosean, Haüyn, Lasurit).
 23. - Karpholith (Karpholith, Lawsonit).
 24. - Skapolith (Mejonit, Wernerit, Dipyr, Marialith).
 25. - Epidot (Epidot, Fouqueit, Zoisit, Piemontit).
 26. - Granate (Andradit, Almandin, Grossular, Pyrop, Spessartin, Uwarowit, Melanit).
 27. - Vesuvian (Vesuvian, Wiluit).
 28. - Prehnit.
 29. - Cordierit, Liëvrit, Pollux (deren Stellung ist sehr zweifelhaft).
 30. - Zeolithe (Thomsonit, Natrolith, Mesolith, Skolezit, Analcim, Laumontit, Heulandit, Desmin, Phillipsit, Harmotom, Chabasit, Gmelinit etc.).

C. Berylliumhaltige Silicate (Beryll, Phenakit, Bertrandit, Leukophan).

D. Borsilicate:

- a) Einfache Borsilicate (Datolith, Danburit).
 b) Boralumosilicate (Turmalin, Axinit).

E. Silicate mit Ce- und Y-Erden.

F. Titanosilicate (Sphen, Astrophyllit).

G. Zirkonosilicate (Zirkon, Låvenit, Wöhlerit, Eudyalit).

H. Uranosilicate.