Ueber Verbindungen des Siliciums mit Wasserstoff und Sauerstoff.

Von

F. Wöhler.

(Der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften vorgelegt am 1. August 1863.)

Bei den früheren Untersuchungen über das Siliciumwasserstoffgas wurden auch Versuche gemacht, eine Verbindung von Silicium mit Calcium hervorzubringen und vermittelst derselben dieses merkwürdige Gas darzustellen, in der Hoffnung, es vielleicht auf diesem Wege in reinem, zur Analyse geeigneten Zustand zu erhalten. Es gelang diess nicht, aber bei Behandlung der Kieselcalcium enthaltenden Masse mit Säuren wurde dabei zuweilen die Bildung einer gelben Substanz beobachtet, die, so klein auch ihre Menge war, sich doch entschieden als eine Siliciumverbindung zu erkennen gab und die um so mehr zu einer näheren Erforschung aufforderte, als sie, wie es allen Anschein hatte, eine neue Oxydationsstufe des Siliciums sein konnte. Das Folgende enthält die Resultate dieser Untersuchung, der ich die Beschreibung der Darstellungsweise und der Analysen der noch nicht bekannt gewesenen Verbindung von Silicium mit Calcium vorausschicken muss, weil sie das Material ist, vermittelst dessen jener neue gelbe Körper hervorgebracht wird.

Das Kieselcalcium wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Silicium mit Chlorcalcium und Natrium. Das zweckmässigste Verhältniss scheint zu sein: 20 Grammen krystallisirtes Silicium [1]), 200 Grm. ge-

1) Bei dem jetzigen niedrigen Preise des Aluminiums ist es am zweckmässigsten das Silicium hierzu durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Aluminium mit 5 Th. gepulvertem gewöhnlichem Glas und ungefähr 10 Th. Kryolith darzustellen. Der schwarze Regulus muss, zur Ausziehung des Aluminiums mit Salz-

schmolzenes Chlorcalcium, 46 Grm. Natrium. Man verfährt auf folgende Weise: Das fein geriebene Silicium wird mit dem in einer heissen Reibschale gepulverten Chlorcalcium innig gemengt, das Gemenge in einen trocknen erwärmten Cylinder gegeben und ungefähr die Hälfte des Natriums, das man rasch in kleine Stückchen zerschneidet, unmittelbar hinzufallen gelassen. Die Masse wird dann in dem verschlossenen Cylinder durch Schütteln innig gemengt, und so auch die Oxydation des Natriums möglichst verhütet. Unterdessen hat man in einem gut ziehenden Windofen einen fehlerfreien hessischen Tiegel bis zum vollen Glühen gebracht. Auf seinen Boden schüttet man etwas geglühtes Kochsalz, legt darauf die andere Hälfte des Natriums als ganzes Stück, schüttet das obige Gemenge rasch und auf einmal darauf und auf dieses eine Lage gepulvertes, vorher geschmolzen gewesenes Kochsalz. Nachdem man die Masse rasch etwas zusammengedrückt und den Tiegel bedeckt hat, verstärkt man das Feuer, am besten mit einem Gemenge von Coaks und Holzkohlen. Wenn man keine Natriumflamme mehr unter dem Deckel hervorbrennen sieht, unterhält man das Feuer noch ½ Stunde lang, indem man die Hitze bis ungefähr zum Schmelzpunkt des Roheisens steigert. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel; ist die Operation gut gelungen, so findet man das Kieselcalcium zu einem einzigen Regulus zusammengeschmolzen, von dem die Schlacke [1]) leicht abzulösen ist. Man hat ihn in einem trocknen, gut schliessenden Gefäss zu verwahren.

Das so erhaltene Kieselcalcium hat folgende Eigenschaften: Es ist bleigrau, vollkommen metallglänzend, von grossblättrigem krystallinischen Gefüge; auf der Oberfläche der geschmolzenen Massen sind meist glänzende Krystallflächen zu bemerken, und einzelne kleinere Körner zeigten Flächen, die eine hexagonale Krystallform vermuthen lassen. An der

---

säure, gepulvert und das zurückbleibende Silicium zuletzt mit Flusssäure behandelt werden.

1) Bei Behandlung derselben mit Wasser, bleibt eine graue Substanz ungelöst, die im Wesentlichen aus Stickstoffsilicium besteht und beim Schmelzen mit Kalihydrat reichlich Ammoniak entwickelt.

Luft zerfällt es nach und nach zu einer Masse von, wie Graphit aussehenden metallglänzenden Blättern. Rascher, schon nach wenigen Stunden, geschieht diess in Wasser unter nicht sehr starker, aber lange anhaltender Wasserstoffgas-Entwickelung. Das Wasser wird dabei alkalisch und enthält dann Natron, Kalkhydrat und etwas Chlorcalcium. Nach diesem Zerfallen hat die Substanz an Gewicht zugenommen und gibt bei der Analyse einen beträchtlichen Verlust, herrührend von Sauerstoff, den nebst Wasser ein Theil des Calciums und Siliciums aufgenommen hat, welche oxydirte Verbindung durch Wasser nicht vollständig ausgezogen wird.

Von Salpetersäure, selbst von rauchender, wird das Kieselcalcium nicht angegriffen, was nach der Beobachtung von Bunsen, dass das Calcium in Salpetersäure unverändert bleibt, vorauszusehen war. Aus dem in Wasser zerfallenen und ausgewaschenen dagegen zieht Salpetersäure Kalk aus, ohne dass aber die Blätter ihren Glanz verlieren. Werden sie dann wieder ausgewaschen und getrocknet, so entwickeln sie beim Erhitzen in einem Rohr Wasserstoffgas, zum Beweis, dass sie die unten zu beschreibende oxydirte Siliciumverbindung enthalten.

Am merkwürdigsten ist das Verhalten des Kieselcalciums zu Chlorwasserstoffsäure; es wird dadurch, wie weiter unten näher angegeben ist, unter heftiger Wasserstoff-Entwickelung in eine orangegelbe Substanz verwandelt. Aehnlich wirken verdünnte Schwefelsäure und selbst Essigsäure. Am heftigsten wirkt Flusssäure darauf, mit der ebenfalls die gelbe Substanz entsteht, die aber dann bald weiss wird und verschwindet. In Wasserdampf zum Glühen erhitzt, bleibt es unverändert.

Wie schon aus den obigen Angaben hervorgeht, enthält das Kieselcalcium ausser den Hauptbestandtheilen noch Natrium; es enthält aber stets auch Silicium frei beigemengt, welches offenbar die Eigenschaft hat, sich in der schmelzenden Masse, gleich wie in Aluminium und Zink, aufzulösen und beim Erstarren wieder auszukrystallisiren. Es enthält ausserdem Aluminium, Magnesium und Eisen, wenn die zur Darstellung angewandten Materialien nicht rein waren. Die Menge dieser fremden Bestandtheile können sehr variirend sein, wie die folgenden Analysen zei-

gen. Diese geschahen auf die Weise, dass die Substanz mit Salzsäure zersetzt, die entstandene gelbe Silicium-Verbindung durch Ammoniak in Kieselsäure verwandelt, die Masse zur vollständigen Trockne abgedampft, wieder mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt und das Gemenge von Kieselsäure und freiem Silicium abfiltrirt wurde. Nach dem Glühen und Wägen wurde aus dem Gemenge die Kieselsäure durch Flusssäure ausgezogen. Das zurückbleibende Silicium ist krystallinisch, metallglänzend und wird weder durch Flusssäure noch durch Glühen an der Luft verändert. Aus der Lösung der basischen Metalle wurden diese auf gewöhnliche Weise abgeschieden. Zu den meisten Analysen wurden über 2 Gramm Substanz angewendet [1]).

Fünf Proben von verschiedener Darstellung gaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Freies Silicium	6,68	17,92	65,24	65,65	8,63
Gebundenes Si.	52,16	46,58	19,19	14,55	51,98
Calcium	34,51	28,84	13,41	9,53	34,89
Magnesium	2,48	0,58	0,17	2,19	0,67
Natrium	1,01	3,35	0,39	0,73	0,54
Aluminium	0,22	0,31	0,50	3,16	0,59
Eisen	1,22	0,57	0,30	2,19	2,11
	98,28.	98,14.	99,20.	98,00.	99,41.

Hierbei ist Folgendes zu bemerken: Erstlich scheint es ganz vom Zufall und von dem ungleichen Feuersgrad, den man nur ungefähr in der Gewalt hat, abzuhängen, wie viel Silicium frei, ungebunden bleibt, wie die so sehr abweichenden Mengen zeigen. Um dasselbe ebenfalls in Verbindung mit Calcium zu bringen, wurde ein krystallinischer Regulus mit blättrigem Bruch von Neuem mit Chlorcalcium und Natrium zusammengeschmolzen und zwar bei sehr starker Hitze. Der so erhaltene Regulus hatte eine sehr krystallinische Oberfläche, aber im Bruch

1) Die meisten Analysen sind mit grosser Sorgfalt von Dr. Hampe gemacht worden, der mir überhaupt bei dieser ganzen Untersuchung grosse Hülfe geleistet hat.

war er nun feinkörnig, nicht mehr blättrig. Er zerfiel nicht in Wasser und entwickelte nur ganz schwach Wasserstoffgas. Er hatte nun die in IV. angegebene Zusammensetzung. Es sieht also aus, als ob in hoher Temperatur das Calcium das entstandene Chlornatrium wieder zersetze, dessen Natrium austreibe und so den Gehalt an freiem Silicium erhöhe.

Die Massen mit über 2 Proc. Magnesium waren mit Chlorcalcium bereitet, in dem ein Gehalt an Chlormagnesium nicht vermuthet wurde. Die Massen II. III und V. dagegen waren mit Chlorcalcium erhalten, das aus klarem isländischen Doppelspath bereitet war.

Der grössere Aluminiumgehalt in IV. rührt aus Silicium, das mit Aluminium dargestellt und nicht vollständig genug gereinigt war. Denselben Ursprung hat das Eisen, herrührend aus dem Zink, aus dem das Silicium krystallisirt war. Die kleineren Gehalte von Aluminium und Eisen stammen ohne Zweifel aus der Tiegelmasse.

Alle diese Massen bildeten mit Salzsäure die gelbe Verbindung, am langsamsten die mit den grösseren Gehalten an freiem Silicium.

Es ist klar, dass die Haupt-Verbindung in diesen Massen Kieselcalcium ist, das man aber stets mit jenen anderen Körpern zusammengeschmolzen erhält. Es ist nun schwer zu sagen, wie diese letzteren unter einander oder in welchen Verhältnissen sie mit Silicium verbunden sind; die Entscheidung der Frage ist um so schwieriger, als wahrscheinlich je nach der Temperatur die Verbindungsweise eine verschiedene sein kann und die Massen eine Natrium-Calcium-Verbindung eingeschmolzen enthalten, die für sich das Wasser zersetzt und, wie bereits erwähnt, das sonderbare Zerfallen derselben in Wasser bewirkt.

Eine solche zuerst mit Wasser ausgelaugte Blättermasse wurde mit concentrirter Salpetersäure behandelt, die sich damit erhitzte und viel Kalk auszog, und darauf mit einer ziemlich concentrirten Kalilauge einen Tag lang unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, während dessen eine schwache Entwickelung von Wasserstoffgas statt fand. Die Kalilauge nahm dabei, wie erwartet wurde, ziemlich viel Kieselsäure auf, die freilich zum Theil wenigstens vom freien Silicium herrühren kann, das sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Kalilauge auflöst.

Die so behandelte, gut ausgewaschene Masse, die ihr metallisches Aussehen durchaus nicht verändert hatte, wurde nun nochmals mit verdünnter Salpetersäure behandelt, gewaschen und getrocknet. Mit Salzsäure bildete sie noch wie vorher die gelbe Verbindung. Bei der Analyse gab sie das Resultat V., es fand also hier kein Verlust statt, wie bei der Analyse der zerfallenen Masse ohne diese Behandlung.

Chlorcalcium, mit Silicium ohne Natrium zusammen geschmolzen, wird nicht zersetzt, letzteres nimmt keine Spur Calcium auf.

Aus diesen Analysen ist jedenfalls zu ersehen, dass das relative Verhältniss zwischen Calcium und Silicium im Allgemeinen sich dem Aequivalent-Verhältniss $= CaSi^2$ nähert[1]). Nimmt man dann an, dass z. B. in der Zusammensetzung von II. auch Natrium und Magnesium als $NaSi^2$ und $MgSi^2$ enthalten seien, so bleiben im Ganzen noch 45,15 gebundenes Silicium, die um $CaSi^2$ zu bilden 29,40 Calcium erfordern. Gefunden wurden 28,84. Oder in der Analyse V. müssen die 34,89 Calcium, um $CaSi^2$ zu bilden, 48,77 Silicium aufnehmen. Die gefundene Menge des letzteren ist 51,98; die Differenz zwischen dieser und der berechneten Menge ist 3,21, von welchem Ueberschuss wohl mit Gewissheit anzunehmen ist, dass damit die vier andern Metalle verbunden waren.

Ich glaube also annehmen zu können, dass der Hauptbestandtheil dieser Massen $CaSi^2$ ist, bestehend in 100 Th. aus

Calcium — 41,7
Silicium — 58,3

Nur mit dieser Zusammensetzung stimmt mit Wahrscheinlichkeit die Bildungsweise und Zusammensetzung des gelben Körpers, der durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure aus diesem Kieselcalcium entsteht und den ich nun beschreiben und mit dem Namen *Silicon* bezeichnen will.

Das *Silicon* wird auf folgende Weise dargestellt: Gröblich zerkleinertes oder in Wasser zu Blättern zerfallenes Kieselcalcium wird mit rauchender Salzsäure übergossen in einem Gefäss, das in kaltem Wasser steht,

1) Si = 14, wie überall in dieser Abhandlung.

um Erwärmung der Masse zu verhüten. Es tritt bald Wasserstoffentwickelung ein und das Kieselcalcium wird allmälig in Silicon verwandelt. Unter öfterem Umrühren, um den Schaum vollständiger mit der Säure in Berührung zu bringen, lässt man die Masse an einem dunkeln Ort mehrere Stunden lang stehen, bis alle Gasentwickelung aufgehört hat. Man verdünnt sie dann mit dem 6—8fachen Volum Wasser, filtrirt das Silicon möglichst vorm Licht geschützt ab, wäscht es vollständig aus, presst es zwischen Löschpapier und lässt es im leeren Raum über Schwefelsäure trocknen, indem man die Glocke mit einem schwarzen Tuch bedeckt hält.

Das Silicon ist lebhaft orangegelb; es besteht aus durchscheinenden gelben Blättchen, die wohl nur Pseudomorphosen nach dem krystallinischen Kieselcalcium sind. Es ist unlöslich in Wasser, in Alkohol, in Kieselchlorid, in Phosphorchlorür, in Schwefelkohlenstoff. Beim Erwärmen wird es vorübergehend tiefer orangegelb. Stärker erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit schwacher Verpuffung und Funkensprühen unter Zurücklassung von Kieselsäure, die durch amorphes Silicium braun gefärbt ist. Ohne Luftzutritt erhitzt, entwickelt es Wasserstoffgas und hinterlässt ein Gemenge von Kieselsäure und amorphem Silicium in Gestalt glänzender, schwarzbrauner Blättchen. Erst nach vollem Glühen hört die Wasserstoffentwickelung auf. War es mit einer nicht ganz concentrirten Säure bereitet, so enthält es die weiter unten beschriebene farblose Verbindung beigemengt, es ist dann heller an Farbe und zeigt beim Erhitzen auch in einer Röhre eine Art Verpuffung unter gleichzeitiger Entwickelung von selbstentzündlichem Kieselwasserstoffgas. Diese Zersetzung des Silicons in der Wärme beginnt schon bei 100°. Sowohl für sich als mit Wasser bis zu 100° erhitzt, entwickelt es, wiewohl nur langsam Wasserstoffgas und wird blasser. Aber mit Wasser in einem zugeschmolznen Rohr bis zu 190° erhitzt, verwandelt es sich rasch und vollständig in weisse Blättchen von reiner Kieselsäure; das Rohr enthält dann comprimirtes Wasserstoffgas.

Sehr merkwürdig ist sein Verhalten im Licht. Im Dunkeln bleibt es, selbst im feuchten Zustand, ganz unverändert; im zerstreuten Licht

wird es zunehmend blasser, und im directen Sonnenlicht wird es nach kurzer Zeit vollkommen weiss, und zwar unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Stellt man es unter Wasser in den Sonnenschein, so fängt es augenblicklich an Wasserstoffgas zu entwickeln, was gleich einer Gährungserscheinung fortdauert, bis es ganz weiss geworden ist. Je reiner das Silicon ist, um so rascher geht die Verwandlung vor sich, sie ist dann bei einigen Grammen schon nach wenigen Stunden vollendet. War es aber bei der Bereitung nicht gehörig vorm Licht geschützt, so dauert es nachher viel länger bis im Sonnenschein die Theilchen durch und durch weiss geworden sind. Auf diesen weissen Körper komme ich nachher zurück.

Das Silicon wird weder von Chlor noch rauchender Salpetersäure noch von concentrirter Schwefelsäure angegriffen, selbst nicht beim Erhitzen damit. Flusssäure erhitzt sich damit, es erhebt sich darin sogleich an die Oberfläche, wird allmälich heller, zuletzt weiss und verschwindet endlich ganz.

Sein charakteristischtes Verhalten ist das zu den Lösungen der Alkalien, es wird dadurch sogleich unter Erhitzung und äusserst heftiger Wasserstoffgas-Entwickelung in Kieselsäure verwandelt. Selbst das verdünnteste Ammoniak übt diese Wirkung darauf aus. Langsamer wirken die kohlensauren Alkalien.

Das Silicon wirkt, namentlich bei Gegenwart von Alkali, auf die Salze mehrerer schwerer Metalle kräftig reducirend. In der Lösung eines Kupfer- oder Silber-Salzes wird es bald schwarz, in Goldchlorid braun. Aus den Lösungen von Palladiumchlorür und von Osmiumsäure fällt es bei Zusatz von Alkali sogleich schwarze Pulver. Aus einer mit Natronhydrat alkalisch gemachten Goldchlorid-Lösung fällt es ein violettschwarzes Pulver. Alle diese schwarzen Körper scheinen Oxydul-Silicate zu sein. Aus einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge reducirt es sogleich alles Blei als graue Masse. Bei Mitwirkung von Alkali ist es wohl nur der Wasserstoff im Entstehungszustand, der hier reducirend wirkt.

Dass die Elemente des Silicons Silicium, Wasserstoff und Sauerstoff

sind, liegt auf der Hand. Zunächst lag die Vermuthung nahe, dass es ein neues wasserhaltiges Oxyd, ein Oxydul des Siliciums sei. Allein die Resultate der Analysen zeigten bald die Unhaltbarkeit dieser Vermuthung.

Die leichte Zersetzbarkeit durch Ammoniak bot zur Bestimmung des Siliciumgehalts ein einfaches Verfahren dar. Die im dunkeln leeren Raum getrocknete Substanz wurde mit verdünntem Ammoniak in Kieselsäure verwandelt, die Masse im Wasserbade zur Trockne verdunstet, noch etwas stärker erhitzt, mit Wasser abfiltrirt, das Gemenge von Kieselsäure und freiem Silicium gewogen, erstere mit Flusssäure ausgezogen und die Menge des freien Siliciums in Rechnung gebracht. Die Bestimmung des Wasserstoffs geschah nach Art der organischen Analysen durch Glühen mit Kupferoxyd. Diese letzteren Bestimmungen hatte Dr. Beilstein die Gefälligkeit auszuführen.

Sechs Analysen mit Silicon von verschiedener Bereitung gaben folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Silicium	67,13	67,78	68,48	68,27	70,75	70,64
Wasserstoff	2,48	2,55	2,39			
Sauerstoff	30,39	29,67	29,13			

Zu der Analyse V. diente das Silicon, welches bei der Analyse V. vom Kieselcalcium erhalten war. — Der mittlere Siliciumgehalt aus den 4 ersten Bestimmungen ist 67,91, der mittlere Wasserstoffgehalt 2,47.

Mit den Zahlen der 4 ersten Analysen stimmt mit Wahrscheinlichkeit nur die Formel $Si^8H^4O^6$, welche voraussetzt

Si	68,29
H	2,44
O	29,27

Hiernach müsste die Verbindung bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 21,96 Wasser geben. Es wurden 22,32 — 22,95 und 21,51 erhalten.

100 Silicon müssten ferner nach dieser Formel bei der Oxydation durch Kalilauge 8,5 Gewichtstheile Wasserstoff liefern.

Diese wichtige Controle war leicht auszuführen. Bei einem Versuch

gaben 0,4022 Grm. Silicon 436,6 Cub. Cent. Wasserstoffgas bei 750,3$^{mm.}$ und 16° C., = 0,0351 Grm. Oder 100 gaben 8,72 Grm. Wasserstoff.

0,1806 Grm. Silicon von anderer Bereitung gaben bei 751,7^{mm} und 16°,8 C. 198 C. C. Wasserstoffgas = 0,01622 Grm. Oder 100 gaben 8,9 Grm. Wasserstoff.

Ist diese Formel richtig, so würde die Bildung des Silicons aus dem Kieselcalcium dahin zu erklären sein, dass, indem von $4\,CaSi^2$ durch Chlorwasserstoffsäure $4\,CaCl$ und 4 freies Wasserstoffgas entstehen, die 8 Silicium im Trennungsmoment 2 Atome Wasser zersetzen und sich dabei überdiess die Elemente von 4 At. Wasser assimiliren.

Legt man dem höheren Siliciumgehalt der Analysen V. und VI. das grössere Stimmrecht bei, so würde denselben die Formel $Si^6H^3O^4$ oder $Si^{12}H^6O^8$ entsprechen, die voraussetzt

Si	70,5
H	2,5
O	27,0

100 Silicon müssten hiernach 22,6 Wasser und 9,2 Wasserstoff geben.

Ich denke, dass eine von diesen Formeln die wahre Zusamensetzung dieses Körpers ausdrücken müsse, der jedenfalls dadurch von grossem Interesse ist, dass er als eine nach Art der organischen Körper zusammengesetzte Verbindung betrachtet werden kann, in welcher das Silicium die Rolle des Kohlenstoffs in den organischen Körpern spielt. Vielleicht macht sie mit der folgenden den Typus einer ganzen Reihe ähnlicher Körper aus, und es würde dann, ähnlich wie es bei dem Kohlenstoff der Fall ist, eine besondere Chemie des Siliciums in Aussicht stehen. Selbst in der Art, wie sich diese Körper bei Einwirkung der Wärme verhalten, wobei sie, so zu sagen als Produkte der trocknen Destillation, amorphes Silicium, Kieselsäure, Wasserstoffgas und Kieselwasserstoffgas liefern, könnte man eine Analogie mit dem Verhalten der organischen Körper erkennen. Ob und wie viel vom Sauerstoff und Wasserstoff darin als Wasser enthalten ist, ob sie also Hydrate sind, darüber lässt sich vorläufig nichts entscheiden.

Leukon. Mit diesem Namen will ich die weisse Substanz bezeichnen, in welche das Silicon unter dem Einfluss des Lichts und Wassers verwandelt wird (S. p. 74). Das Leukon behält hierbei die Form der Blättchen des Silicons bei. Es ist vollkommen farblos und scheint sich auch bei Luftzutrittt unverändert zu erhalten. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verglimmt mit Zurücklassung von Kieselsäure, die durch Silicium hellbraun gefärbt ist. Beim Erhitzen in einer Röhre entwickelt es Wasserstoffgas, zuweilen auch etwas Kieselwasserstoffgas, mit Zurücklassung braungefärbter Kieselsäure. Zu den Alkalien verhält es sich wie das Silicon, es entwickelt damit unter Schäumen Wasserstoffgas. Das Wasser, unter dem es sich gebildet hat, enthält etwas davon aufgelöst, es entwickelt mit Ammoniak schwach Wasserstoffgas und reducirt Gold aus Goldchlorid.

Zwei Portionen von verschiedener Bereitung gaben 56,05 und 55,07 Proc. Silicium. Die eine gab 25,0 Proc. Wasser = 2,7 Proc. Wasserstoff.

Da dieser Körper in Wasser unter Wasserstoff-Entwickelung aus dem Silicon entsteht, so muss seine Zusammensetzung in einer einfachen Beziehung zu der des letzteren stehen. Mit den gefundenen Zahlen stimmt, wenigstens annähernd, die Formel $Si^8H^5O^{10}$, entsprechend

Silicium	56,85
Wasserstoff	2,53
Sauerstoff	40,62.

Nach derselben müsste es 22,77 Proc. Wasser geben. Bei seiner Bildung würde das Silicon aus 4 At. Wasser, 4 At. Sauerstoff und 1 At. Wasserstoff aufnehmen und 3 At. des letzteren würden frei werden.

Nach der Formel $Si^8H^6O^{10}$ müsste es enthalten

Si	56,56
H	3,03
O	40,41

und 27,2 Proc. Wasser geben.

Vergleicht man die Eigenschaften dieses Körpers mit denen des von Buff und mir beschriebenen Siliciumoxydhydrats, welches durch Zer-

setzung des Siliciumchlorürs mit Wasser erhalten wird[1]), so erkennt man eine so grosse Aehnlichkeit, dass man beide für identisch halten muss. Aus den Analysen des Siliciumoxydhydrats schlossen wir, dass es $3SiO + 2HO$ sei (oder $Si^2O^3 + 2HO$ nach $Si = 21$), welche Formel freilich nur 50 Proc. Silicium voraussetzt. Indessen bekamen wir bei den meisten Analysen einen höheren Siliciumgehalt und wir hoben ausdrücklich hervor, dass wir bei den Analysen einiger Arten dieses Oxyds selbst 52,54 und 52,75 Proc. Silicium fanden. Später analysirte ich noch Oxydarten, auf dieselbe Art entstanden, welche sogar 53,59 und 53,19 Proc. Silicium gaben.

Diese Abweichungen lassen sich, wie wir schon damals ausdrücklich bemerkten, daraus erklären, dass es sehr schwer ist, ein Siliciumchlorür zu erhalten, welches frei von Chlorid, $SiCl^2$, ist, welches letztere bei der Zersetzung mit Wasser Kieselsäure bilden und dadurch natürlicher Weise den Siliciumgehalt im Oxyd erniedrigen muss.

Aus all dem glaube ich daher mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen zu können, dass das Leukon und der früher unter dem Namen Siliciumoxydhydrat beschriebene Körper eine und dieselbe Verbindung sind, die auch bei der Bildung aus Silicon bis jetzt nicht frei von Kieselsäure erhalten werden konnte.

Wären aber auch unsere Angaben über die procentische Zusammensetzung des Siliciumoxydhydrats richtig, wäre das, was wir analysirten, wirklich eine reine Substanz, zusammengesetzt nach der Formel $3SiO + 2HO$, so wird es doch aus der gegenwärtigen Untersuchung höchst wahrscheinlich, dass dieser Körper in der That nicht, wie diese Formel ausdrückt, zusammengesetzt, dass er nicht das Hydrat von einem Oxyd sein kann, sondern dass er wahrscheinlich eine dem Silicon ähnliche Verbindung ist $= Si^6H^4O^{10}$. Auf gleiche Weise würde dann die Formel für das sogenannte Chlorür, $3SiCl + 2HCl$ in $Si^6H^4Cl^{10}$ umzuändern sein, und eben so die für das Bromür und das Jodür. Es kann noch dafür, dass diese Verbindungen den Wasserstoff nicht als Wasserstoffsäure ent-

1) Abhandlungen d. K. Gesellsch. d. W. VII. p. 344.

halten, die später gemachte Beobachtung angeführt werden, dass Natrium, selbst bei dem Siedepunkt des Chlorürs, ohne Wirkung darauf ist.

Wenn also einerseits das Dasein und die Eigenthümlichheit aller dieser Silicium-Verbindungen wohl erwiesen ist, so bleiben doch noch diese Zweifel über ihre wahre Zusammensetzungsweise, die nur durch neue Untersuchungen zu lösen sind. Diese muss ich, aus Mangel an Zeit, Anderen überlassen, die in Auffindung von Mittel und Wegen, diese Körper zur Analyse im Zustande vollkommner Reinheit zu erhalten, vielleicht glücklicher sind, als ich es trotz aller Bemühungen gewesen bin.

Anhangsweise zu den obigen Beobachtungen will ich noch einige Thatsachen anführen, die das Dasein noch anderer, eben so merkwürdiger Silicium-Verbindungen beweisen, deren wahre Zusammensetzung auszumitteln mir aber ebenfalls nicht möglich gewesen ist.

Lässt man auf das Kieselcalcium nicht concentrirte, sondern sehr verdünnte und kalt gehaltene Salzsäure wirken, so wird es nicht in gelbes Silicon, sondern in einen farblosen, aus durchsichtigen, perlmutterglänzenden Blättchen bestehenden Körper verwandelt. Die Wasserstoffentwickelung scheint dabei geringer zu sein als bei der Bildung des Silicons. Nachdem er abfiltrirt, gewaschen und zwischen Papier gepresst war, wurde er im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Als die Luft zugelassen und er herausgenommen wurde, entzündete er sich wenige Augenblicke darauf von selbst und verbrannte mit Flamme unter Zurücklassung von brauner Kieselsäure. Eine zweite Portion zeigte dieselbe Erscheinuug und ging ebenfalls verloren, obgleich man den leeren Raum, statt mit Luft, mit Kohlensäure sich hatte füllen lassen.

Bei zwei anderen Bereitungen zeigte er diese Selbstentzündlichkeit nicht, aber er war auch dann nicht farblos, sondern gelblich, also mit Silicon gemengt. Er hatte aber die Eigenschaft, beim Erhitzen an einem Punkt sich zu entzünden und von selbst fortzuglimmen, und beim Erhitzen in einer Röhre eine reichliche Menge selbstentzündliches Kie-

selwasserstoffgas zu entwickeln mit Hinterlassung von brauner Kieselsäure. In Betreff der Zusammensetzung kann man nur vermuthen, dass er mehr Wasserstoff enthält, als das Silicon. Die Analyse einer solchen nicht selbstentzündlichen gelblichen Probe gab 54,88 Proc. Silicium. Wäre er $Si^8H^8O^{10}$, so müsste er 53,8 enthalten. — Das Dasein dieses Körpers erklärt, warum man bei der Bereitung des Silicons mit nicht ganz concentrirter Salzsäure ein schwefelgelbes und nicht orangegelbes Product erhält, das beim Erhitzen in einer Röhre Kieselwasserstoffgas entwickelt.

Sehr eigenthümlich ist ferner das Verhalten des Kieselcalciums zu Salzsäure bei Gegenwart von *schwefliger Säure*, welche letztere für sich weder auf das Kieselcalcium noch auf das Silicon wirkt.

Uebergiesst man gepulvertes Kieselcalcium mit einem grossen Ueberschuss von wässriger schwefliger Säure und mischt verhältnissmässig nur wenig Salzsäure hinzu, so verwandelt es sich sehr bald, ohne Gasentwickelung, in einen röthlichbraunen, aus fast kupferfarbenen Blättchen bestehenden Körper. Die Flüssigkeit färbt sich dabei anfangs bräunlich und wird dann plötzlich milchich von abgeschiedenem Schwefel, der sich grossentheils von der entstandenen Verbindung abgiessen lässt. Sie wurde, nachdem ein fernerer Zusatz von Salzsäure keine Veränderung mehr bewirkte, abfiltrirt und gewaschen, wobei sie indess ihre Farbe veränderte und Schwefelwasserstoff entwickelte. Nach dem Pressen wurde sie im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet und der darin enthaltene freie Schwefel mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Sie bildete nun ein hellbräunliches Pulver mit einem Stich in's Grüngrauliche. Sie riecht beständig nach Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen an der Luft brennt sie wie Schiesspulver ab, beim Erhitzen in einer Röhre explodirt sie äusserst heftig unter Feuererscheinung und Verbreitung des Geruchs nach Schwefelwasserstoff. Erhitzt man sie vorsichtig allmälich, so entwickelt sie Schwefelwasserstoffgas und der Rückstand explodirt dann nicht mehr. Er entwickelt aber nun in Wasser Schwefelwasserstoffgas, als ob sich Schwefelsilicium gebildet hätte, auf dessen Bildung vielleicht auch die Feuererscheinung beim plötzlichen Erhitzen beruht.

Mit Ammoniak entwickelt sie sehr heftig Wasserstoffgas, indem sie sich in ein weisses Gemenge von Kieselsäure und Schwefel verwandelt.

Die Analyse mit einer offenbar veränderten unreinen Substanz gab 43,2 Proc. Silicium. Wäre sie die dem vorigen entsprechende Schwefel-Verbindung $= Si^8H^8S^{10}$, so müsste sie 40 Proc. Silicium enthalten.

Giesst man eine Auflösung von *seleniger Säure* auf Kieselcalcium und mischt wenig Salzsäure hinzu, so wird es in eine zinnoberrothe Substanz verwandelt. Sie riecht nach dem Trocknen im leeren Raum nach Selenwasserstoffgas. Mit Ammoniak entwickelt sie geruchloses Wasserstoffgas. Beim Erhitzen explodirt sie nicht, gibt aber Selenwasserstoffgas und ein Sublimat von Selen. Der Rückstand ist gelbbraun und bildet mit Ammoniak eine Lösung von Selenammonium.

Tellurige Säure in Salzsäure gelöst und mit so viel Wasser verdünnt, dass eben Trübung eintreten will, verwandelt das Kieselcalcium in einen grauschwarzen Körper. Nach dem Trocknen ist er geruchlos, in einer Röhre erhitzt, explodirt er nicht, gibt aber Wasserstoffgas und ein Sublimat von Tellur. Der Rückstand ist glänzend schwarz und scheint Tellursilicium zu sein, denn mit Ammoniak oder Natronlauge gibt er, unter Wasserstoff-Entwickelung, purpurrothe Lösungen von Tellur-Alkali. — Hier eröffnet sich also noch ein weites, fruchtbares Feld der Forschung.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Abhandlungen der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen

Jahr/Year: 1862-1863

Band/Volume: 11

Autor(en)/Author(s): Wöhler Friedrich

Artikel/Article: Ueber Verbindungen des Siliciums mit Wasserstoff und Sauerstoff. 67-81