Ueber neue Verbindungen des Siliciums;

von

H. Buff und F. Wöhler.

Der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften vorgelegt am 22. September 1857.

1. Siliciumwasserstoffgas.

Das Aluminium als Bestandtheil einer galvanischen Kette zeigt, je nach Beschaffenheit der Flüssigkeit, in welche man es eintaucht, Analogien bald mit den schwer oxydirbaren Metallen, bald wieder im auffallendsten Grade mit den metallischen Grundlagen der Alkalien, und im Allgemeinen von einer Flüssigkeit zur andern so mannichfaltige Beziehungen, dass man aus seinem Verhalten in einem gewissen Falle auf dasjenige in einem andern Falle bisher kaum mit einiger Sicherheit Folgerungen zu ziehen vermochte. Betrachtungen dieser Art gaben uns zunächst die Veranlassung, die electrische Einwirkung des Aluminiums auf neutrale Chlorsalze einer Prüfung zu unterwerfen.

In den Lösungen des Chlornatriums, des Chlorammoniums, des Mangan- und Eisenchlorürs wird das Aluminium bei gewöhnlicher Temperatur kaum bemerkbar und selbst in der Siedhitze nur sehr wenig, obwohl unter sichtbarer Entwickelung von Wasserstoffgas, angegriffen. Nach Tage langer Einwirkung bemerkt man Spuren von Thonerdehydrat in Gestalt einzelner zarter Flocken. Da man beim Zink, Eisen und bei anderen Metallen, die sich in Säuren unter Wasserstoffentwickelung auflösen, die Erfahrung gemacht hat, dass diese directe chemische Action unter dem Einflusse des electrischen Stroms immer vermindert und oft sogar ganz unterbrochen wird, so durfte man erwarten, dass das Aluminium, als positives Ende einer galvanischen Kette in Kochsalzlösung getaucht, nicht den geringsten directen chemischen

Angriff erfahren werde. Wir waren daher überrascht, einen eingetauchten Aluminiumstab, vom Augenblicke des Schliessens einer Kette von 8 bis 12 Bunsen'schen Paaren, unter starker Gasentwickelung an seiner Oberfläche sich auflösen zu sehen; und unsere Aufmerksamkeit wurde noch mehr gespannt, als einzelne der aufsteigenden Gasblasen bei dem Zerplatzen an der Luft sich von selbst entzündeten und mit weisser Flamme, unter Erzeugung eines weissen Rauchs verbrannten.

Dieses eigenthümliche Gas, in Glasröhren, die mit Salzwasser gefüllt waren, gesammelt, liess sich über der Salzlösung unverändert aufbewahren. Wenn man aber eine Luftblase oder eine Blase reines Sauerstoffgas zutreten liess, explodirte es augenblicklich unter Feuererscheinung, indem sich zugleich der ganze innere Raum mit einem weissen Nebel erfüllte. Zuweilen konnten mehrere Sauerstoffblasen nach einander immer von Neuem Entzündung bewirken. Doch verschwand dadurch in allen Fällen nur ein kleiner Theil des Gasinhaltes. Der Rest, der sich dann nicht mehr bei der Berührung mit Sauerstoff von selbst entzündete, eudiometrisch geprüft, verhielt sich wie Wasserstoffgas.

An dem Aluminiumstab als positivem Pole hatte sich also Wasserstoffgas entwickelt, dem eine geringe Menge eines anderen, selbstentzündlichen Gases beigemengt war.

Die Leichtigkeit, womit sich dieses Gasgemenge beim Zutritt der Luft entzündete, blieb sich übrigens nicht immer gleich. Zuweilen geschah es unter heftigen Explosionen, begleitet von glänzender Lichterscheinung. Zuweilen wieder trat die Entzündung nicht freiwillig ein, konnte aber herbeigeführt werden, indem man die auf der Flüssigkeit schwimmenden Blasen mit einem heissen Platindrahte berührte. Viele der aufsteigenden Blasen konnten selbst durch dieses Hülfsmittel nicht entzündet werden. Diese letztern konnten folglich nur wenig oder nichts von dem selbstentzündlichen Gase enthalten haben. Wir erkannten bald, dass diese Verschiedenheiten theils von der Beschaffenheit des angewendeten Aluminiums, theils aber auch von der Erzeugungstemperatur des Gases abhängig waren. Wenn die Flüssigkeit, aus der es sich entwickelte, durch lange Dauer eines starken Stroms nach und nach erhitzt worden war, oder wenn man die Steigerung der Temperatur dadurch

förderte, dass der Salzlösung nur eine kleine Aluminiumfläche dargeboten wurde, so nahm die Menge des selbstentzündlichen Gases ab, und endlich blieb es ganz aus. Die Abnahme dieses Gases und selbst sein gänzliches Ausbleiben war ohne merklichen Einfluss auf die Gasentwickelung im Allgemeinen. Die Erscheinung des selbstentzündlichen Gases konnte daher nur in einem untergeordneten Zusammenhange stehen mit der Art der Einwirkung des Aluminiums auf die Salzlösung. Eine weitere Bestätigung erhielt diese Folgerung durch die Erfahrung, dass die Gasentwickelung am positiven Pole, bei verschiedenen Aluminiumstücken von ungleicher Reinheit, sich so ziemlich unverändert zeigte, während die reichlichste Ausbeute an selbstentzündlichem Gase besonders von solchen Stücken erhalten wurde, die ziemlich viel Silicium enthielten.

Gestützt auf diese Erfahrungen benutzten wir zur Darstellung des Gases in der Folge vorzugsweise ein an Silicium reiches Aluminium, wozu das aus Paris im Handel vorkommende schon hinreichend geeignet ist, da es stets eine bedeutende Menge Silicium enthält; zugleich vermieden wir während der Dauer des electrolytischen Vorgangs möglichst eine starke Erhitzung der Flüssigkeit. Wenn wir dadurch sicher waren, das selbstentzündliche Gas immer wieder erhalten zu können, so blieb gleichwohl das quantitative Verhältniss desselben immer nur gering. Da wir überdiess kein Mittel fanden, dasselbe, ohne es zu zerstören, von dem in grossem Übermaasse beigemengten Wasserstoff zu trennen, so mussten wir uns vorläufig auf die qualitative Untersuchung beschränken, aus der indessen unzweifelhaft hervorgegangen ist, dass dieses selbstentzündliche Gas eine Verbindung von Silicium mit Wasserstoffgas ist.

Wir verschafften uns zu diesem Zweck grössere Quantitäten, bis zu 300 CC. des Gasgemenges. Sie wurden in einer am oberen Ende durch einen Hahn verschliessbaren Glasglocke gesammelt. Liess man dieses Gas durch die Öffnung des Hahns unmittelbar in die Luft austreten, so entzündete es sich gewöhnlich von selbst und verbrannte mit weisser leuchtender Flamme, indem sich an dem Rande der Ausmündung ein weisser Anflug absetzte, der sich wie Kieselerde verhielt.

Wenn eine Scheibe von weissem Porcellan gegen die Flamme gehalten wurde, so bildeten sich darauf Flecken, je nach ihrer Dicke von bräunlich-

gelber bis chocoladebrauner Farbe. Dieselben veränderten sich nicht in der Löthrohrflamme, waren in Wasser und Säuren unlöslich, lösten sich aber in Ätzkali unter Gasentwickelung. Diese Substanz konnte also nur aus Silicium bestehen.

Eine andere Menge des Gases wurde durch ein $1\frac{1}{2}$ Millimeter weites Rohr von schwer schmelzbarem Glase geleitet, in welches man zuvor mehrere schmale Streifen Platin gebracht, dann bis zum Erweichen des Glases erhitzt hatte. Die Platinfläche so wie die Glaswände bedeckten sich mit dem vorerwähnten braunen Anfluge, der auf dem Glase spiegelnd erschien und gleich dem aus der Flamme abgeschiedenen die characteristischen Eigenschaften des amorphen Siliciums zeigte. Das der äusseren Mündung des Glasrohrs entströmende Gas entzündete sich jetzt nicht mehr von selbst. Angezündet war seine Flamme gleichwohl heller als die des reinen Wasserstoffs; auch bildete sie noch immer einen weissen Nebel. Ein Theil des leicht entzündlichen Gases schien hiernach zurückgeblieben zu sein, obschon die grössere Menge augenscheinlich unter Abscheidung von Silicium zersetzt worden war. Die Gewichtszunahme des Glasrohrs betrug dessenungeachtet nur 4,5 Milligrm. auf 250 CC. des ursprünglichen Gasgemenges.

Bei einer Wiederholung dieses Versuchs wurde das aus dem erhitzten Glasrohr strömende Gas über Salzwasser in einer graduirten Glocke aufgefangen. Es schien sein anfängliches Volum nicht geändert zu haben. Sicher liess sich darüber nicht entscheiden, weil in der Röhrenverbindung beider Glocken etwas Luft zurückgeblieben war, und weil als Verbindungsstücke Cautschuckschläuche angewendet werden mussten. Kleine Volumänderungen konnten daher der Wahrnehmung entgangen sein. Mit Hülfe des folgenden genaueren Verfahrens zeigte sich, dass in der That eine geringe Volumvermehrung stattgefunden hatte.

Es wurden 183 CC. des Gases bei $23^{o},2$ C. und unter $331'''{,}1$ Druck in einer 33^{mm} weiten, graduirten Glasglocke gesammelt. Letztere stand in einem hohen, mit Salzwasser gefüllten Cylinderglase. In diese Glocke wurde von unten ein dünner Platindraht eingeschoben, dessen beide Enden um dickere, in gebogene Glasröhren geschmolzene Platinstücke gewickelt waren. Die doppelschenkelig gebogenen Röhren enthielten Quecksilber und gestatteten da-

durch eine leitende Verbindung des Drahts nach Aussen. Diese Anordnung war getroffen worden, um den dünnen, sich fast durch die ganze Länge der Glocke in doppelter Linie erstreckenden Draht mittelst des electrischen Stroms zum Glühen bringen zu können. Die Erreichung dieses Zwecks wurde indessen durch den bekannten abkühlenden Einfluss des Wasserstoffs über alle Erwartung erschwert, und erforderte einen Strom, dessen Stärke diejenige, wobei derselbe Draht in der Luft zum Glühen kam, um mehr als das Dreifache übertraf. Während des Glühens bedeckte sich der Draht seiner ganzen Länge nach mit Silicium. Leider wurde aber auch die Innenwand der Glasglocke theilweise mit einem dünnen Anfluge davon bedeckt, wodurch die Hoffnung, auf diesem Wege zugleich eine genauere Gewichtsbestimmung des Siliciumgehaltes zu gewinnen, getäuscht wurde. Nach dem vollständigen Erkalten des Glases ergab sich bei 21° Lufttemperatur und unter 331‴,54 Druck ein Gasvolum von 190 CC., welches sich nach mehrmals wiederholtem Erglühen des Platindrahts und Abkühlung nicht weiter änderte. Der Zutritt von Sauerstoff zu demselben bewirkte unmittelbar keine Entzündung mehr, und als dieselbe durch erneuertes Glühen des Platindrahts herbeigeführt wurde, bildeten sich keine weissen Nebel. Das selbstentzündliche Gas war also unter Abscheidung von Silicium vollständig zerstört worden. Die beiden gemessenen Gasvolume auf 0° und 336‴,9 Druck reducirt, gaben 165,76 und 173,61 CC. Das anfängliche Volum hatte also durch Entfernung seines Siliciumgehaltes um 7,85 CC. zugenommen. In einem andern Falle waren 70,66 CC. des Gasgemenges in 74,79 reinen Wasserstoff verwandelt worden.

Diese Erfahrungen sind leider unzureichend, um über die quantitative Zusammensetzung des selbstentzündlichen Gases Aufschluss zu geben; doch dürfen wir als ausgemacht betrachten, dass dieses Gas eine Verbindung ist von Silicium mit Wasserstoffgas, dessen Volum dabei eine Verdichtung erhalten hat.

Das Silicium-Wasserstoffgas ist in reinem, luftfreiem Wasser, gleich wie im Salzwasser unlöslich. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lassen dasselbe unverändert. Mit Ätzkalilösung geschüttelt wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, und zwar unter Vermehrung des Gasvolums. Mit Chlor entzündet es sich ähnlich und selbst noch leichter als mit Sauerstoff.

Aus den Lösungen des Chlorkaliums, Chlorammoniums, des Eisen- und Manganchlorürs und selbst des Chloraluminiums entwickelt das Aluminium als positiver Pol, ähnlich wie aus Salzwasser, ein Gemenge von Wasserstoffgas mit wenig Silicium-Wasserstoffgas. Auch in Salzsäure, so weit verdünnt, dass sie das Aluminium für sich nur wenig angreift, entstand unter Mitwirkung des Stroms sogleich eine starke Entwickelung von Wasserstoffgas mit einzelnen Blasen von Siliciumwasserstoffgas das sich an der Luft entzündete.

Wir haben eine grosse Zahl von Versuchen gemacht, die Bildung des Siliciumwasserstoffs auf rein chemischem Wege in die Gewalt zu bekommen, ohne aber bis jetzt den Zweck zu erreichen. Nur noch auf eine Art haben wir seine Bildung, wiewohl nur in kleiner Menge, beobachtet, nämlich bei der Auflösung von siliciumhaltigem Aluminium in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Wird das sich entwickelnde und durch Chlorcalcium getrocknete Wasserstoffgas angezündet, so brennt es mit leuchtenderer Flamme als reines Wasserstoffgas, und hält man gegen dieselbe eine kalte Glasfläche, so bildet sich darauf ein weisser Hauch von Kieselerde und selbst zuweilen ein bräunlicher Hauch von Silicium. Treibt man das getrocknete Gas durch ein an einer Stelle glühendes enges Glasrohr, so bildet sich hier ein sehr deutlicher brauner Spiegel von Silicium. Nie aber erhielten wir auf diese Weise ein an Siliciumwasserstoff so reiches Gas, dass es sich von selbst entzündete, selbst wenn wir ein Aluminium anwandten, das durch Schmelzen mit Wasserglas und Kryolith mit Silicium übersättigt war. Wir vermuthen, dass das den electrolytischen Vorgang begleitende Siliciumwasserstoffgas einen gleichen Ursprung hat, dass nämlich in beiden Fällen Wasserstoff im Entstehungszustande mit dem im Aluminium enthaltenen Silicium in Berührung kommt. Jedoch scheint nur die mit dem Aluminium chemisch verbundene kleine Menge Silicium, und nicht das bloss eingemengte die Verbindung mit dem Wasserstoff eingehen zu können, denn die bei weitem grössere Menge des Siliciums fällt während der Auflösung des Aluminiums davon ab, theils in Gestalt krystallinischer Blättchen, theils als feines schwarzes Pulver.

Wenn das Aluminium, sei es mit rein metallischer Oberfläche oder bereits schon mit Silicium überdeckt, als *negativer* Pol einer galvanischen Kette in eine Salzlösung getaucht wird, so bildet sich keine Spur von selbst-

entzündlichemGase, das Aluminium wird nicht angegriffen und verliert nichts von seinem Gewichte.

Die sonderbare Eigenschaft des Aluminiums, in den Lösungen vieler Chlorsalze, in welchen es für sich unauflöslich ist, sowohl als negativer wie als positiver Pol einer galvanischen Kette Wasserstoffgas auszuscheiden, eine Eigenschaft, die, soweit uns bekannt, ohne Analogie ist, kann nur die Folge sein eines vom rein electrolytischen Vorgange in secundärer Abhängigkeit stehenden Processes. Darauf deutet zunächst der Umstand hin, dass die Gasmengen an beiden Polen in keinem einfachen und ganz unveränderlichen Verhältnisse zu stehen scheinen. In der folgenden Tafel sind einige der von uns ausgeführten Messungen zusammengestellt. Die bezeichneten Ablenkungen beziehen sich auf die Nadel einer Tangentenbussole, haben jedoch nur eine approximative Geltung, da man kein Gewicht darauf legte, die Stromstärke im Laufe eines Versuchs absolut unveränderlich zu erhalten.

Ablenkung der Nadel in Graden	Wasserstoffgas in CC. am — Pole	+ Pole	Verhältniss beider Gasmengen wie 100 zu
10°,9	23,4	5,5	23,50
20°,7	27,1	6,0	22,14
29°,0	39,5	8,25	20,88
34°,0	31,5	9,75	30,95 (*)
35°,0	695,6	165,8	23,83
46°,0	52,5	11,5	21,90
48°,0	52,0	12,0	23,08.

Mit einziger Ausnahme des vierten mit (*) bezeichneten Versuchs enthielt das Gas des positiven Pols stets Silicium-Wasserstoff. Bei diesem Versuche war nur eine kleine Aluminiumfläche dem Strom ausgesetzt worden, die Zersetzung ging unter starker Erwärmung vor sich, und in Folge der Erhitzung der Flüssigkeit dauerte die Gasentwickelung auch nach Unterbrechung des Stroms mit abnehmender Stärke noch einige Zeit fort. In allen übrigen Fällen hätten durch Ausscheidung des Siliciums die in der vierten Spalte enthaltenen Zahlen noch etwas zunehmen müssen. So erhielt man im fünften Versuche aus 165,8 CC. Gas durch Abscheidung des Siliciums 173,6 CC., was fast genau $\frac{1}{4}$ von dem am negativen Pole gesammelten Gase ausmacht. Die

Messungen waren mit grosser Sorgfalt ausgeführt und auf 0° und 336‴,9 reducirt. Doch mag das Verhältniss 4 : 1 nur ein zufälliges sein. Jedenfalls sehen wir bis jetzt keinen nothwendigen Grund dafür ein.

Die Gewichtsmenge des aufgelösten Aluminiums ist mehrmals mit der Wirksamkeit des electrolytischen Vorgangs, als deren Maass das Volum des am negativen Pole entwickelten Wasserstoffs dienen konnte, verglichen worden. So wurde erhalten:

Wasserstoffgas bei 0° und unter 336‴,9 Druck		Gewichtsverlust des Aluminiumdrahts in Milligrm.	
CC.	Milligrm.	gefunden	berechnet
51,9	4,65	53,5	42,5
222,2	19,90	247,8	181,8
240,3	21,50	257,6	196,6.

Der berechnete Gewichtsverlust entspricht der Annahme, dass 3 Äquivalente des am Aluminium sich abscheidenden Chlors sich mit 2 Äq. Aluminium zu Aluminiumchlorid verbanden. Die wirkliche Gewichtsabnahme betrug aber reichlich um $^1/_4$ mehr. Nur ein kleiner Theil dieses Unterschiedes kann auf Rechnung des während der Auflösung des Aluminiums sich gleichzeitig losreissenden Siliciums gebracht werden. Die beiden ersten Versuche waren mit einem Drahte ausgeführt worden, der nur Spuren von Silicium enthielt. Der bei dem dritten Versuche benutzte Draht enthielt 6,25 pC. Silicium. Im Gewichtsverluste konnten hiernach ungefähr 16 Milligrm. Silicium eingeschlossen sein. Damit stimmte die directe Bestimmung gut überein. Man hatte nämlich die electrolytische Auflösung des Drahts in einer besonderen porösen Zelle (gebildet aus einem weiten Glasrohr, dessen untere Öffnung mit Blase umbunden war) vor sich gehen lassen, wodurch es leicht wurde, die Abfälle zu sammeln, nach sorgfältigem Auswaschen unter der Luftpumpe zu trocknen und zu wägen. Man fand 13 Milligrm. Diese Masse enthielt kein Aluminium mehr, denn Salzsäure löste nichts davon auf. Ausglühen bewirkte keine Änderung des Gewichtes. Da höchstens einige Milligramme Silicium in Verbindung mit Wasserstoff fortgegangen sein konnten, so nahmen wir 16 Milligrm. als den Siliciumgehalt des Gewichtsverlustes der Aluminiummasse. Das wirklich aufgelöste Aluminium betrug demnach $257{,}6 - 16 = 241{,}6$, während als Aluminiumchlorid nur 196,6 hatte aufgenommen werden können. Der Unter-

schied von 45 Gewichtstheilen, d. h. nahe 1/4 der berechneten Menge, konnte sich nicht mit Chlor verbunden haben, und musste folglich in Form von Thonerde in die Flüssigkeit übergegangen sein.

Hierdurch nun erklärt sich die Bildung von Wasserstoffgas am positiven Pole, deren Menge ebenfalls beiläufig 1/4 von dem electrolytisch abgesetzten Wasserstoff ausmachte.

In den unlöslichen Abfällen des positiven Pols fand sich keine Thonerde; dieselbe musste sich folglich mit dem gleichzeitig entstandenen Chloraluminium zu einem im Wasser löslichen basischen Aluminiumchlorid vereinigt haben. In der That lässt sich die Existenz einer solchen Verbindung leicht darthun.

Das Aluminium wird, wie bereits bemerkt wurde, in reiner Salzlösung äusserst wenig, jedoch unter Abscheidung von Thonerdehydrat angegriffen. Nimmt man anstatt der reinen Salzlösung eine solche, in welcher durch den electrischen Strom in einer besonderen, den positiven Pol umschliessenden porösen Zelle sich Chloraluminium gebildet hatte, worin also in keinem Falle freie Säure, aber auch kein freies Alkali enthalten sein konnte, so wird ein Aluminiumdraht, zumal in der Hitze, merklich mehr als in reiner Salzlösung angegriffen. Gleichwohl entsteht kein Niederschlag von Hydrat. Dagegen verschwindet das in reiner Salzlösung erzeugte Hydrat, wenn chloraluminiumhaltige Salzlösung zugesetzt und damit geschüttelt, oder wenn das Gemische erwärmt wird.

Ebenso wird der in einer Lösung von sublimirtem Chloraluminium durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak gebildete Niederschlag durch Schütteln, oder rascher durch Erwärmen in Menge wieder aufgenommen, und Aluminium wird in einer Lösung dieses Salzes unter Wasserstoffgas-Entwickelung in Menge aufgelöst.

Wenn man die Electrolyse des Salzwassers in zweien durch eine poröse Wand getrennten Zellen vor sich gehen lässt, dann die Flüssigkeiten beider Zellen vermischt, so wird das am positiven Pole dargestellte basische Chloraluminium durch das am negativen Pole entstandene Ätznatron vollständig ausgefällt.

Das Auftreten von Wasserstoffgas am electropositiven Aluminiumdraht in Kochsalzlösungen liess uns anfänglich vermuthen, dass unter Vermittelung des

electrischen Stroms ein Aluminium-Chlorür gebildet werde das dann durch die Berührung mit Wasser unter Wasserstoffentwickelung sich theilweise in Thonerde umwandle. Wir mussten jedoch diese Annahme wieder fallen lassen, indem es uns auf keinem anderen Wege gelungen ist, dieses hypothetische Chlorür, sei es für sich oder in Verbindung mit andern Körpern, darzustellen. Wir erhielten es z. B. nicht, als wir durch ein mit Aluminiumstücken gefülltes, bis kaum zum Glühen erhitztes Glasrohr Chlorwasserstoffgas leiteten, welches dabei sehr leicht und vollständig zersetzt wurde, aber unter Bildung des gewöhnlichen Chloraluminiums, Al^2Cl^3.

Es scheint somit, dass die leichte Auflöslichkeit des basischen Chloraluminiums die einzige Ursache ist, warum unter dem Einflusse des Stroms das Aluminium als positiver Pol einer Kette in grösserer Menge aufgelöst wird, als sich mit dem an seiner Oberfläche electrisch abgesetzten Chlor direct verbinden kann.

Die in dem Vorhergehenden beschriebenen Untersuchungen über das Siliciumwasserstoffgas veranlassen uns, wie schon erwähnt, zu Versuchen, dieses merkwürdige Gas auch ohne Mitwirkung des electrischen Stroms zu erzeugen. Diese Versuche führten nicht zum Ziel, sie führten uns aber zur Entdeckung einer Reihe anderer neuer Silicium-Verbindungen, die wir in dem Folgenden beschreiben wollen.

2. Siliciumchlorür-Chlorwasserstoff,

$$Si^2Cl^3 + 2HCl.$$

Dieser Körper, eine flüchtige Flüssigkeit, entsteht, wenn man krystallinisches Silicium bis kaum zum Glühen in einem Strom von Chlorwasserstoffgas erhitzt. Man schüttet das Silicium in ein langes Glasrohr, worin man es der ganzen Länge nach ausbreitet, verbindet das eine Ende mit einem Entwickelungs-Apparat für wohlgetrocknetes Chlorwasserstoffgas, das andere mit einem langschenkligen U-förmig gebogenen Rohr, das man durch ein Gemenge von Eis und Kochsalz abgekühlt erhält und versehen mit einem Gasableitungsrohr, dessen Mündung trichterförmig erweitert ist. Letzteres taucht in ein grosses Gefäss voll Wasser, abgekühlt bis zu 0^o.

Sobald der Apparat mit Salzsäuregas erfüllt ist, umlegt man das Rohr

mit glühenden Kohlen und erhitzt es bis noch nicht zum sichtbaren Glühen. Es ist wichtig, die Temperatur auf diesem niedrigsten erforderlichen Grad zu erhalten, weil bei höherer viel gewöhnliches Siliciumchlorid gebildet wird. Das Gas wird sehr leicht zersetzt und fortwährend gehen nun Blasen von entzündbarem Wasserstoffgas durch das vorgeschlagene Wasser, in dem sich zugleich durch Zersetzung von nicht condensirtem, mit dem Wasserstoffgas weggeführten Chlorür eine weisse Substanz in Menge abscheidet, welche die Mündung der Röhre verstopfen würde, wenn sie nicht erweitert wäre und die man selbst dann noch durch Einführung eines gebogenen Platindrahts offen erhalten muss. Diese Substanz ist ein neues Siliciumoxyd, das man hierbei als Nebenproduct erhält. Um es unzersetzt zu erhalten, muss man das Wasser stets bis 0° abgekühlt erhalten oder dasselbe, wenn es sich erwärmt, durch neues ersetzen.

Nach beendigter Operation findet man das Chlorür in dem U-Rohr. Es ist gewöhnlich trübe und, wie es scheint, stets ein Gemenge von mehreren Verbindungen. Man unterwirft es daher einer fractionirten Destillation, indem man den einen Schenkel des U-Rohrs mit einem Kork verschliesst und den anderen mit einer gebogenen Glasröhre versieht, die in ein mit Eis abgekühltes an einer Stelle verengtes und daher leicht zuschmelzbares Rohr führt. Auch fanden wir es zweckmässig, als Condensationsgefäss bei der Bereitung eine kleine tubulirte Retorte anzuwenden, deren Hals dünn ausgezogen und abwärts gebogen war, und aus der dann die Rectification um so leichter geschehen konnte. Diese geschah im Wasserbade mit eingesenktem Thermometer. Das Sieden begann gewöhnlich bei 28 bis 30°, die Temperatur stieg aber rasch bis zu 40 bis 43°, wobei sie sich am längsten erhielt. Die dabei überdestillirende Portion, die den grössten Theil ausmachte, fingen wir für sich auf. Wir halten sie für das Hauptproduct. Auf das, was überging, als sich der Siedepunct zuletzt bis zu 92° erhöht hatte, kommen wir weiter unten zurück.

Das Siliciumchlorür, wie wir es der Kürze wegen nennen wollen, ist ein farbloses Liquidum, sehr leicht beweglich, an der Luft stark rauchend, Alles mit einem weissen Hauch bedeckend und erstickend riechend. Sein Siedepunct ist bei 42°, sein spec. Gewicht = 1,65. Doch können beide Zahlen nicht auf Genauigkeit Anspruch machen, sie sind nur als Approximationen zu

betrachten und müssen mit Anwendung grösserer Mengen Materials, als uns zu Gebote stand, genauer controlirt werden. Den electrischen Strom leitet es durchaus nicht. Sein Dampf ist so leicht wie Ätherdampf entzündlich und es brennt dann mit schwach leuchtender grünlicher Flamme unter Verbreitung von Dampf, von Kieselsäure und Chlorwasserstoffsäure von selbst fort. Lässt man einige Tropfen in einem Verpuffungsrohr zu Quecksilber über Sauerstoffgas treten und darin abdunsten, so lässt sich das Gasgemenge durch den electrischen Funken leicht entzünden und explodirt sehr heftig mit weissem Feuer, indem sich die innere Wand des Rohrs mit weisser Kieselsäure belegt. Das rückständige Gas ist rauchend und enthält Siliciumchlorid und Chlorwasserstoffgas. Diese Verbrennungen beruhen also darauf, dass die Hälfte des Siliciums zu Kieselsäure oxydirt wird.

Wird der Dampf des Chlorürs durch ein langes glühendes Rohr geleitet, so wird es sehr leicht zersetzt, in amorphes Silicium, welches als brauner Spiegel das ganze innere Rohr auskleidet, und in Siliciumchlorid und Chlorwasserstoffgas. Dieses Verhalten zeigt, warum man bei seiner Bereitung das Rohr nicht bis zum Glühen erhitzen darf.

Wird der Dampf des Chlorürs über schmelzendes Aluminium geleitet, so wird es mit grosser Leichtigkeit zersetzt, es wird eine Menge Wasserstoffgas frei, es sublimirt sich Aluminiumchlorid und das Aluminium findet man nachher mit einer leicht ablösbaren Rinde von schwarzem, krystallinischem Silicium bedeckt. Die innere Wand des Rohrs belegt sich ausserdem mit dunkelbraunem amorphem Silicium von der durch die Hitze für sich bewirkten Zersetzung eines Theils des Chlorürs. Dieses Verhalten war es, welches uns die wahre Zusammensetzung des Chlorürs verrieth, das wir Anfangs nach den Analysen für $Si^2 Cl^5$ zu halten geneigt waren, indem die 2 Wasserstoffäquivalente, die nur 0,9 Proc. ausmachen, das relative Verhältniss zwischen Chlor und Silicium nach Procenten kaum merklich ändern. Diese Zusammensetzung erklärte auch, warum wir es nicht erhalten konnten, als wir den Dampf des gewöhnlichen Chlorids, $Si Cl^3$, über erhitztes Silicium leiteten.

Mit Wasser zersetzt es sich momentan unter starker Erhitzung in Chlorwasserstoffsäure und weisses Oxyd, sehr verschieden im Ansehen von Kieselsäure durch seine weisse, nicht gelatinöse Beschaffenheit. Stellt man eine

kleine Schaale voll über eine Wasserfläche und überdeckt das Ganze mit einer Glocke, so ist es nach kurzer Zeit verschwunden und die Wasserfläche mit einer dicken Rinde von weissem Oxyd bedeckt.

Von Alkohol und von Äther wird das Gas des Chlorürs, wie wir einige Mal bei der Bereitung beobachteten, in grosser Menge ohne Abscheidung von Oxyd absorbirt. Diese Lösungen rauchten an der Luft und hinterliessen beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure und Kalk ein theils weisses erdiges, theils durchsichtiges Oxyd, welches aber eine Ätherverbindung zu enthalten schien.

Die Analysen dieses Chlorürs waren wegen seiner Flüchtigkeit und leichten Zersetzbarkeit mit der Feuchtigkeit der Luft mit Schwierigkeiten verknüpft, die es entschuldigen mögen, dass die gefundenen Zahlen nicht tadellos mit der theoretischen Formel übereinstimmen. Auch lassen wir die Analysen von solchem Chlorür unerwähnt, von dem wir erst nachher mit Gewissheit fanden, dass es Chlorid beigemengt enthielt.

I. 0,672 Chlorür mit Wasser zersetzt, das Oxyd abfiltrirt, die Lösung zur Verwandlung des aufgelösten Oxyds in Kieselsäure mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, mit Salpetersäure sauer gemacht und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gaben 2,209 Grm. geschmolzenes Chlorsilber.

II. 1,069 Grm. Chlorür, in verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet, die Masse mit Wasser behandelt, die Kieselsäure abfiltrirt und die Lösung mit Silber gefällt, gaben 3,490 Grm. geschmolzenes Chlorsilber (die Kieselsäure ging verloren).

III. 1,463 Grm. Chlorür, mit Ammoniak zersetzt, abgedampft und die Salzmasse bis zur Verflüchtigung des Salmiaks vorsichtig erhitzt, gaben 0,601 Grm. Kieselsäure.

IV. 2,513 Grm. auf dieselbe Art behandelt, gaben 1,016 Grm. Kieselsäure.

Verglichen mit der aus diesen Analysen abgeleiteten Formel geben die obigen Data folgende Zahlen:

		Gefunden			
	Theorie	I.	II.	III.	IV.
Si^2	19,180	—	—	19,30	18,98
Cl^5	79,919	81,26	80,70	—	—
H^2	0,901	—	—	—	—

Die zur Analyse I. genommene Portion war zwischen 45° und 50° übergegangen, sie enthielt also wahrscheinlich Chlorid, dessen Siedepunkt 59° ist und welches 83,33 pC. Chlor enthält. Nach dem gefundenen Chlorgehalt könnte sie 39,3 pC. Chlorid enthalten haben, was wir nur anführen, um zu zeigen, dass dem Chlorür eine bedeutende Menge Chlorid beigemengt sein kann, ohne dass das Verhältniss der procentischen Zusammensetzung dadurch bedeutend geändert wird.

3. Siliciumbromür-Bromwasserstoff,

$$Si^2Br^3 + 2HBr.$$

Es wurde mit Anwendung von Bromwasserstoffgas auf dieselbe Weise dargestellt wie das Chlorür und bildete sich unter denselben Erscheinungen. Es war anfangs gelb gefärbt durch etwas freies Brom, welches durch Behandeln mit Quecksilber weggenommen wurde.

Es ist ein farbloses, an der Luft sehr stark rauchendes Liquidum. Nach einer approximativen Wägung ist sein spec. Gewicht 2,5. In Wasser umgiebt es sich augenblicklich mit einer Hülle von Oxyd, die das übrige eine Zeit lang vor der Zersetzung schützt.

2,560 Grm. Bromür gaben 0,471 Kieselsäure, entsprechend einem Gehalt von 8,63 pC. Silicium. Nach der obigen Formel müsste es 9,76 enthalten. Das Bromid enthält 8,3. Es enthielt also wahrscheinlich von diesem beigemengt.

4. Siliciumjodür-Jodwasserstoff,

$$Si^2I^3 + 2HI.$$

Die Darstellung geschah wie bei den beiden anderen Verbindungen, nur war hier ein Recipient nicht nöthig, da sich das Jodür als fester, weniger flüchtiger Körper schon in dem absichtlich lang gelassenem Ende des Glührohrs condensirte.

Das Jodür bildet eine dunkelrothe, spröde Masse, die an der Luft stark raucht und dabei anfangs lebhaft zinnoberroth, zuletzt schneeweiss wird. Es ist leicht schmelzbar und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Stärker erhitzt geräth es ins Sieden und destillirt über. Ob, wie es schien, sein Gas gefärbt ist, konnten wir nicht mit Sicherheit sehen. Von Wasser, worin es sich

augenblicklich zinnoberroth färbt, wird es nur langsam zersetzt. In Schwefelkohlenstoff ist es in grosser Menge mit blutrother Farbe löslich. Wird diese Lösung durch Destillation concentrirt, so scheidet es sich beim Erkalten in dunkelrothen Krystallen aus.

I. Zur Bestimmung des Siliciumgehalts wurden 2,379 Grm. Jodür in Wasser gelöst, zur Trockne verdunstet und der Rückstand geglüht. Gaben 0,316 Kieselsäure.

II. Zur gleichzeitigen Bestimmung des Siliciums und des Jods wurden 2,513 Gr. von einer anderen Bereitung in reiner Natronlauge aufgelöst, bereitet durch Oxydation von Natrium auf Wasser. Die Auflösung des Jodürs fand bis auf die letzten Antheile unter Wasserstoffgasentwickelung statt. Die Flüssigkeit wurde mit gewaschenem Kohlensäuregas gesättigt und dadurch ein grosser Theil der Kieselsäure gefällt, die sich leicht abfiltriren und auswaschen liess und nach dem Glühen 0,208 wog. Die abfiltrirte Lösung wurde vollständig mit Silberlösung ausgefällt, aus dem Niederschlage das kohlensaure Silber durch verdünnte Salpetersäure ausgezogen und das Jodsilber geschmolzen. Es wog 4,440. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdunstet, der Rückstand nahe bei Glühhitze geschmolzen, die Masse in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Kieselsäure abfiltrirt. Sie wog 0,091. Die ganze Menge der Kieselsäure also 0,299.

		Gefunden	
	Theorie	I.	II.
Si^2	6,26	6,22	5,59
I^5	93,44	—	94,11
H^2	0,30	—	—

Das Siliciumjodid, SiI^3, enthält 94,72 Jod und 5,28 Silicium.

Höchst wahrscheinlich existirt auch eine entsprechende *Fluorverbindung*. Wir haben darüber keine Versuche gemacht in Betracht der voraussichtlichen Schwierigkeiten wegen der anzuwendenden Gefässe und der Gefahr, mit Flusssäuredämpfen zu operiren.

Ehe wir wussten, dass diese Verbindungen Wasserstoff enthalten, erhitzten wir Silicium in Fluorkieselgas bis zum Glühen. Es war ohne alle Einwirkung. Dasselbe Resultat erhielten wir, als wir Silicium in dem Dampf

von Cyanwasserstoff und in Schwefelwasserstoffgas theils bis zum nahen, theils bis zum vollen Glühen erhitzten. Auch war Schwefelwasserstoffgas ohne Wirkung auf das Chlorür.

5. Siliciumoxydhydrat,

$Si^2O^3 + 2HO$.

Es entsteht bei der Zersetzung der vorhergehenden Verbindungen mit Wasser. Man erhält es, wie oben erwähnt, am leichtesten als Nebenproduct bei der Bereitung des Chlorürs, indem man das mit letzterem gesättigte Wasserstoffgas und überschüssige Salzsäuregas in Wasser leitet. Dieses muss bis zu 0° abgekühlt werden, weil sich das Oxyd bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Wasser zu zersetzen anfängt. Nachdem man es abfiltrirt hat, wäscht man es mit eiskaltem Wasser aus, legt das Filtrum zwischen Löschpapier, presst es allmälig stark aus und lässt es dann bei gewöhnlicher Temperatur am besten über Schwefelsäure trocknen.

Das Siliciumoxydhydrat ist ein schneeweisser, amorpher Körper. Es ist sehr leicht und voluminös und schwimmt auf Wasser. In Äther sinkt es unter. Von Alkalien, sowohl caustischen als kohlensauren, selbst von Ammoniak wird es unter schäumender Wasserstoffentwickelung zu kieselsaurem Alkali aufgelöst. Säuren, selbst concentrirte Salpetersäure, sind ohne Wirkung darauf; nur von Flusssäure wird es unter lebhafter Wasserstoffentwickelung aufgelöst. Es kann bis 300° erhitzt werden, ohne Wasser zu verlieren oder sich sonst zu verändern. Stärker erhitzt entzündet es sich und verglimmt lebhaft und mit phosphorescirendem Licht, indem sich zugleich Wasserstoffgas entwickelt, das sich mit Explosion entzündet. In Sauerstoffgas erhitzt verbrennt es mit glänzender Feuererscheinung. In einem bedeckten Tiegel erhitzt verbrennt es ebenfalls, aber die zurückbleibende Kieselerde ist dann mehr oder weniger braun von amorphem Silicium und die Wände des Tiegels findet man mit einem Beschlag von Kieselsäure belegt. Bei näherer Untersuchung dieses Verhaltens zeigte es sich, dass dieses Hydrat beim Erhitzen in der That Siliciumwasserstoffgas entwickelt, aber leider erst bei einer Temperatur, wobei dieses selbst wieder grossentheils zersetzt wird. In einer Röhre erhitzt entwickelt es ein an der Luft rauchendes Gas, das sich aber wegen des beige-

mengten Wasserstoffgases an der Luft nicht von selbst entzündet. Angezündet verbrennt es aber unter Abscheidung von Kieselsäure. Die Kieselsäure in der Röhre ist braun von Silicium. Als das Hydrat in einem Strom von Wasserstoffgas getrocknet und zum Glühen erhitzt und das weggehende Gas durch eine enge, an einer Stelle glühende Röhre geleitet wurde, belegte sich diese hier mit einem braunen Spiegel von Silicium, und das Gas, angezündet, verbrannte unter Ablagerung eines Hauchs von Kieselsäure auf einer dagegen gehaltenen Glasfläche. Die im Rohr zurückbleibende Kieselsäure war durch Silicium braun gefärbt, und die innere Wand des Rohrs selbst war mit einer dünnen Lage von braunem Silicium belegt. 3 Äq. Oxyd = 3 ($Si^2O^3 + 2HO$) könnten 5 SiO^3, 5 H und 1 SiH geben, vorausgesetzt, dass das Siliciumwasserstoffgas wirklich diese Zusammensetzung hätte.

Das Siliciumoxydhydrat ist in Wasser etwas löslich. Das bei seiner Bereitung davon abfiltrirte saure Wasser befindet sich fortwährend wie in einer Gährung und ist mit aufsteigenden Bläschen von Wasserstoffgas erfüllt, das sich nach und nach in solcher Menge entwickelt, dass von einem verschlossenen Gefäss der Stöpsel abgeschleudert wird. Noch rascher geht diese Zersetzung beim Erwärmen vor sich. Mit Ammoniak vermischt entwickelt diese Lösung sogleich lebhaft Wasserstoffgas. Sie wirkt, wie die folgenden Reactionen zeigen, kräftig reducirend, behält aber diese Eigenschaft nur kurze Zeit.

Mit Goldchlorid vermischt beginnt nach wenigen Augenblicken die Abscheidung von metallischem Gold, das die Glaswände vergoldet.

Aus Palladiumchlorürlösung fällt sie augenblicklich ein schwarzes Pulver, wahrscheinlich ein Gemenge von Metall und kieselsaurem Palladiumoxydul.

Silberlösung fällt daraus zuerst Chlorsilber, dann kommt ein dunkelbrauner Niederschlag, wahrscheinlich identisch, obgleich dunkler an Farbe, mit dem braunen Körper, in den das gewaschene Oxyd in Substanz beim Übergiessen mit Silberlösung verwandelt wird. Übergiesst man diesen braunen Körper mit Ammoniak, so wird er sogleich schwarz. Letztere schwarze Substanz ist ohne Zweifel kieselsaures Silberoxydul. Es ist in Ammoniak unlöslich und wird von Salpetersäure nur schwer zersetzt, unter Abscheidung von Kieselsäure. Beim Glühen wird es grau. Nun mit Salpetersäure erhitzt wird es in

bräunlichgelbes kieselsaures Silberoxyd verwandelt, das selbst durch kochende Säure nicht verändert wird. Vor dem Löthrohr wird es von Borax mit gelber, bläulich-schillernder Farbe aufgelöst.

Wird das oxydhaltige saure Wasser mit einem Kupferoxydsalz und dann allmälig mit Alkali vermischt, so wird gelbes Kupferoxydulhydrat gefällt.

Aus seleniger Säure reducirt es rothes Selen, aus einer Lösung von telluriger Säure in Salzsäure graues Tellur, aus Quecksilberchloridlösung krystallinisch-schimmerndes Chlorür, das mit einem Überschuss der Lösung in Berührung gelassen allmälig zu grauem Metall wird.

Mit schwefliger Säure vermischt trübt sie sich allmälig und scheidet weissen Schwefel aus.

Eine Lösung von übermangansaurem Kali wird dadurch augenblicklich entfärbt.

Sie ist dagegen ohne Wirkung auf Chromsäure, Platin-, Iridium- und Indiglösung.

Die vielen Analysen, die wir von dem Siliciumoxydhydrat machten, gaben uns anfangs sehr abweichende Resultate, weil wir mit Kieselsäure gemengte Präparate anwandten und wir noch nicht die Umstände kannten, unter denen es rein erhalten wird. Den Siliciumgehalt bestimmten wir aus der Kieselsäuremenge, die eine gegebene, bei 150° getrocknete Quantität bei der Oxydation lieferte; der Wassergehalt wurde nach Art einer organischen Analyse durch Glühen mit Kupferoxyd und Ansammlung des Wassers in einem Chlorcalciumrohr bestimmt.

I. 0,1067 Grm. Oxyd gaben 0,1157 Kieselsäure.
II. 0,1869 Grm. von anderer Bereitung gaben 0,2025 Kieselsäure.
III. 0,1715 Grm. gaben 0,181 Kieselsäure.
IV. 0,2605 Grm. gaben 0,0565 Wasser.
V. 0,495 Grm. von anderer Bereitung gaben 0,1055 Wasser.

Diese Data geben für 100 Th.:

	Theorie	I u. IV.	II u. V.	III.
Si^2	50,35	50,98	50,99	49,62
O^3	28,37	27,34	27,68	29,05
2 HO	21,28	21,68	21,33	21,33.

Wir glauben, dass durch die gefundenen Zahlen die Annahme der Formel $Si^2O^3 + 2HO$ gerechtfertigt wird; auch kann das Oxyd nicht anders zusammengesetzt sein, wenn das Chlorür, woraus es entsteht, die Zusammensetzung hat, die wir auf den Grund unserer Analysen angenommen haben. Indessen haben wir einige Beobachtungen gemacht, die es sehr wahrscheinlich machen, dass es ein an Silicium noch reicheres Chlorür und folglich auch ein diesem entsprechendes niedrigeres Oxyd giebt. Alle unsere Bemühungen, hierüber positive Gewissheit zu erlangen, waren bis jetzt fruchtlos; jedoch hoffen wir diese Frage, sobald wir wieder im Besitz von Silicium sind, durch fernere Versuche noch beantworten zu können, deren Vornahme um so mehr von Wichtigkeit ist, als sie die immer noch nicht entschiedene Frage, ob die Kieselsäure SiO^3 oder SiO^2 ist, zur Entscheidung zu bringen versprechen.

Wie man aus der obigen Aufstellung sieht, wurde in zwei der dort angeführten Analysen der Siliciumgehalt um 0,63 und 0,64 pC. zu hoch gefunden, während er durch die möglichen Fehlerquellen eher zu niedrig werden müsste. Wir haben aber selbst Arten von Oxyd analysirt, die einen noch höheren Gehalt von Silicium gaben. Sie sind auffallend dadurch characterisirt, dass sie lebhafter verbrennen, und zwar mit rother Flamme, und dass sie selbst bei vollem Luftzutritt keine weisse, sondern eine durch unverbranntes Silicium mehr oder weniger braun gefärbte Kieselsäure geben, so dass sie zur vollständigen Oxydation bei der Analyse durch Ammoniak in Kieselsäure verwandelt werden mussten.

I. 0,306 Grm. von einem solchen Oxyd gaben durch Glühen 0,340 Kieselsäure = 51,96 pC. Silicium.

II. 0,2785 Grm. von demselben mit Ammoniak oxydirt, gaben 0,3125 Kieselsäure = 52,75 pC. Silicium.

III. 0,2262 Grm. von anderer Bereitung gaben durch Glühen 0,2462 Kieselsäure = 51,14 pC. Silicium.

IV. 0,3005 Grm. von derselben Bereitung, mit Ammoniak oxydirt, gaben 0,3360 Kieselsäure = 52,54 pC. Silicium.

V. 0,2852 Grm. gaben 0,0625 Wasser.

VI. 0,2605 Grm. gaben 0,0565 Wasser.

In der folgenden Aufstellung lassen wir die Analysen I und III weg,

weil die zurückgebliebene Kieselsäure von unverbranntem Silicium braun gefärbt war, obgleich die eine fast vollkommen mit der theoretischen Zahl stimmt.

	Theorie	II u. V.	IV u. VI.
Si^3	51,99	52,75	52,54
O^4	26,70	25,34	25,78
3 HO	21,31	21,91	21,68

Diese Formel $Si^3O^4 + 3\,HO$ würde sich in $SiO + Si^2O^3 + 3\,HO$ auflösen lassen, also in eine Oxyd-Oxydulverbindung. Indessen sind wir weit entfernt, sie als sicher ausgemacht anzunehmen, zumal der gefundene Siliciumgehalt auch hier wieder höher ist, als der berechnete; aber so viel scheint aus diesen Thatsachen mit Gewissheit hervorzugehen, dass es ein Siliciumoxydul giebt, welches in allen Arten von Oxyd enthalten ist, deren Siliciumgehalt über 50,35 pC. geht. Es scheint, dass vorzugsweise dieses Oxydul es ist, welches sich in Wasser löst und die oben erwähnten Reductionserscheinungen bewirkt, wie aus folgendem Versuch hervorgeht, der auch zeigt, wie schwierig es ist, ein Oxyd von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Ein Theil des Oxyds, welches über 52 pC. Silicium gegeben hatte, wurde von Neuem mit Wasser vermischt und auf einem Filtrum mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur so lange ausgewaschen, bis Silberlösung in der ablaufenden Flüssigkeit nicht mehr, wie anfangs, einen braunen Niederschlag, sondern nur noch eine bräunliche Färbung hervorbrachte.

0,200 Grm. von diesem wieder bei 150° getrockneten Oxyd gaben beim Glühen, wobei es noch mit Flamme verbrannte, 0,2088 weisse Kieselsäure, entsprechend 49,05 pC. Silicium.

Diesem an Silicium reicheren Oxyd muss ein Chlorür entsprechen, aus dem es entstanden ist, denn alles Oxyd, welches uns zu diesen Versuchen diente, war aus Chlorür gebildet. Es ist zu vermuthen, dass dieses Chlorür viel flüchtiger sein müsse, als das oben beschriebene, da es bei den Bereitungsoperationen, ungeachtet der Abkühlung des Condensationsgefässes[1]) bis — 15°, von den Gasen so leicht bis in das vorgeschlagene Wasser fortgeführt

1) Als wir einmal zwei U-Röhren hinter einander und beide in Eis und Salz stehend anwandten, blieb die zweite ganz leer, obgleich sich in dem vorgeschlagenen Wasser eine grosse Menge Oxyd gebildet hatte.

wird. Eine Beobachtung macht es sogar wahrscheinlich, dass dieses Chlorür bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist. Als wir nämlich zur Bereitung des Chlorürs *amorphes* Silicium [1]) anwandten, und zwar in ansehnlicher Menge, wurde das darüber geleitete Chlorwasserstoffgas ebenfalls noch unter der Glühhitze und unter fortwährendem Freiwerden von Wasserstoffgas sehr leicht zersetzt; aber in dem bis zu — 15° abgekühlten U-Rohr hatte sich kaum ein Tropfen liquides Chlorür angesammelt, während sich dagegen in dem vorgeschlagenen Wasser eine grosse Menge weisses Oxyd gebildet hatte. Dieses Oxyd war unter allen bis dahin erhaltenen das am lebhaftesten verbrennende und das, welches beim Verbrennen stets eine braungefärbte Kieselsäure gab; es war dasselbe, welches bei der Analyse 52,75 pC. Silicium gab.

Mit dieser Vermuthung, dass es ein an Silicium reicheres, sehr flüchtiges oder gasförmiges Chlorür gebe, welches dem anderen mehr oder weniger beigemengt ist und dadurch dessen Siedepunkt bis auf 28° erniedrigen kann, steht eine Beobachtung in anscheinendem Widerspruch, die wir nicht unerwähnt lassen dürfen, obgleich wir sie nur ein Mal gemacht haben. Wir hatten bei noch nicht zum Glühen gehender Hitze aus ungefähr 30 Grm. krystallinischen Siliciums das Chlorür bereitet, das wir aus der kleinen Retorte, worin es condensirt worden war, einer fractionirten Destillation unterwarfen. Das Sieden begann schon bei 28°, dann stieg die Temperatur, wie früher, rasch bis auf 42°, wobei sie am längsten stehen blieb. Sie erhöhte sich dann bis zu 48°, bis wohin eben so viel als bei 42° überdestillirt war. Dann stieg sie fortwährend bis zu 92°, wo dann nur noch wenig Flüssigkeit übrig war. In Folge des Wechsels der Vorlage kühlte sich die Retorte zufällig etwas ab, so dass sie sich mit Luft erfüllte, und als nun von Neuem erhitzt wurde, trat eine heftige Explosion ein mit rothem Feuer, und die ganze innere Wand

---

1) Das amorphe Silicium lässt sich ebenfalls in einem Thontiegel darstellen. Es ist dabei vortheilhaft, das Fluorkieselnatrium mit etwa gleich viel geglühtem Kochsalz zu vermischen. Das Salzgemenge mit dem in kleine Stücke zerschnittenen Natrium wird dann in einen zuvor zum Glühen erhitzten Tiegel geschüttet und bedeckt bis zum schwachen Glühen erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und das Silicium zuletzt noch mit Flusssäure gereinigt.

der Retorte belegte sich mit braunem Silicium. Zum Glück war noch eine kleine Menge Flüssigkeit in der Retorte zurückgeblieben, so dass noch ein Versuch damit gemacht werden konnte. An der Luft bildete sie weissere Nebel, als das gewöhnliche Chlorür. Als sie in einem offenen Schälchen zum Sieden erhitzt wurde, mit der Vorsicht, dass die Flamme der Spirituslampe nicht mit dem Dampf in Berührung kommen konnte, entzündete sich derselbe von selbst und brannte mit rother funkelnder Flamme und Verbreitung saurer Dämpfe von selbst fort, indem sich die ganze Oberfläche der Schaale mit einer braunen Lage von Kieselsäure und Silicium belegte. Als in die Flamme eine Porzellanfläche gehalten wurde, belegte sie sich mit demselben dicken braunen Beschlag. Dass das Gas dieses Chlorürs wirklich die merkwürdige Eigenschaft hat, sich an der Luft von selbst zu entzünden, wurde auch noch dadurch bestätigt, dass der letzte Tropfen in der Retorte, so wie er durch Erhitzen von Aussen verflüchtigt wurde, dieselbe heftige Explosion unter rother Feuererscheinung und Ablagerung von braunem Silicium hervorbrachte, wie sie das erste Mal zufällig statt fand. Fast sieht es aus, als ob dieses selbstentzündliche Chlorür eine Verbindung mit Siliciumwasserstoff wäre, oder bei seinem Siedepunkt dieses Gas bildete [1]).

1) Wir benutzen diese Gelegenheit, den Hrn. Dr. Geuther und F. Engelhardt unseren Dank auszudrücken für die grosse Hülfe, die sie uns bei dieser Untersuchung geleistet haben.

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: 1856-1857

Band/Volume: 7

Autor(en)/Author(s): Buff H., Wöhler Friedrich

Artikel/Article: Ueber neue Verbindungen des Siliciums 329-350