

Über die Stickstoffverbindungen des Siliciums.

Von

LUDWIG WEISS und THEODOR ENGELHARDT.

Mit 4 Figuren im Text.

Unter den Problemen, welche die anorganischen Chemiker von heute am meisten beschäftigen, steht die Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs für landwirtschaftliche und industrielle Zwecke an erster Stelle.

Ein Blick in die neuere Literatur, insbesondere die Patentliteratur, zeigt, mit welcher Energie an der Lösung dieser wissenschaftlich hochinteressanten, von volkswirtschaftlichen Gesichtspunkten aus betrachtet, ungemein wichtigen Aufgabe gearbeitet wird, deren endgültige Lösung eine Kulturtat im eigensten Sinne des Wortes bedeuten würde.

Das Problem der Bindung des Luftstickstoffs wurde bekanntlich nach verschiedenen Richtungen hin und teilweise mit Erfolg versucht. In erster Linie ist es die Oxydation des Stickstoffs bei möglichst hohen Temperaturen zum Zwecke der Bildung des Stickoxyds und der Salpetersäure bzw. des Salpeters. Dieses zuerst von MUTHMANN und HOFER¹ wissenschaftlich aufgeklärte Gebiet ist technisch von BIRKELAND und EYDE und später durch die Badische Anilin- und Sodafabrik sowie verschiedene andere Unternehmungen in die Praxis umgesetzt worden.

Ein anderer Weg zur Erreichung des vorgesteckten Zieles ist gekennzeichnet durch die Herstellung des Calciumcyanamids durch FRANK und CARO.

Fernerhin ist es die Überführung des Stickstoffs in Ammoniak und Nitride, mit welcher sich eine große Zahl von Verfahren beschäftigt. Technisch ist dieses Ziel, bis jetzt wenigstens, nur dadurch zu erreichen gewesen, daß der Stickstoff an geeignete Metalle und Metalloide in der Hitze gebunden wird und die erhaltenen Nitride mit Wasser oder anderen geeigneten Substanzen zersetzt werden.

Die Anzahl der Körper, welche imstande sind, elementaren

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 438.

Stickstoff zu binden, ist nicht groß, die Zahl derjenigen, die bei einer wirtschaftlichen Lösung dieser Frage in Betracht kommen, eine verschwindend kleine.

Eines der Elemente, deren Fähigkeit, sich mit elementarem Stickstoff zu verbinden, man schon verhältnismäßig früh entdeckte, ist das Silicium.

Es waren DEVILLE und WÖHLER,¹ welche 1859 diese merkwürdige Eigenschaft des Siliciums zuerst erkannten, die damals um so mehr überraschen mußte, als man glaubte, daß das krystallisierte Silicium sich nicht mit Sauerstoff direkt verbinde.

DEVILLE und WÖHLER erhitzten krystallisiertes Silicium, das sich in einem in Kohlepulver eingebetteten hessischen Tiegel befand, eine Stunde lang im heftigsten Koksfeuer. Nach dem Erkalten fanden sie „das Silicium größtenteils in eine lockere, bläuliche Masse verwandelt, bedeckt mit einer leicht ablösbaren, zusammenhängenden, faserigen, dem Bergkork ähnlichen Substanz. Letztere war weiß, nur an der Oberfläche dunkel gefärbt“. Unter dem Mikroskop erkannten sie, „daß diese Farbe von zahllosen dunkel-tomback-farbenen Krystallen herrührte, aufsitzend auf Warzen einer weissen, feinkrystallisierten Substanz“. Woraus diese metallglänzenden Krystalle bestanden, konnten DEVILLE und WÖHLER nicht ermitteln. Mit Ätzkali geschmolzen, entwickelte sowohl die korkartige als die bläuliche Masse eine Menge Ammoniak. Da letztere noch unverändertes Silicium enthielt, so wurde sie zur Entfernung desselben in trockenem Chlorgas erhitzt. Das so gereinigte Stickstoffsilicium entwickelte nun beim Schmelzen mit Ätzkali eine noch größere Menge Ammoniak. Beim Überleiten von Wasserdampf und Kohlensäure über das zum starken Glühen erhitzte Stickstoffsilicium wurde dasselbe langsam, aber vollständig in Ammoniumcarbonat unter Zurücklassung von Kieselsäure übergeführt.

In der ersten Entdeckerfreude begeisterten sich DEVILLE und WÖHLER sogar zu folgenden geologischen Spekulationen.

„Man kann wohl annehmen, daß das Silicium nächst dem Sauerstoff das in der größten Gewichtsmenge vorhandene und verbreitetste der Elemente ist. Da es in dichtem krystallinischen Zustande bei der höchsten Weißglühhitze selbst im Sauerstoffgas nicht oxydierbar ist, so ist es in der That auffallend, daß es in freiem Zustande nicht gediegen vorkommt. Auch zersetzt es bei gewöhn-

¹ *Lieb. Ann.* 110, 248; *Jahresber. d. Chem.* 1859; *Journ. prakt. Chem.* 77, 499; *Chem. Centrbl.* 1859, 570.

licher Glühhitze nicht das Wasser. Es vereinigt sich aber, wie der obige Versuch zeigt, direkt mit Stickstoff. Wollte man sich geologischen Phantasien hingeben, so könnte man sich vorstellen, das Silicium sei in der Bildungsperiode unseres Planeten, wo sich die Elemente zu den Verbindungen vereinigten, die jetzt seine Rinde und Gebirgsmassen ausmachen, mit Stickstoff in Verbindung getreten und das noch glühende Stickstoffsilicium habe sich, mit Wasser in Berührung kommend, in Kieselsäure und Ammoniak zerlegt. So sei ursprünglich das Ammoniak entstanden, durch welches bei dem ersten Auftreten der lebenden Natur Stickstoff in die entstehenden organischen Verbindungen eingeführt worden ist.“ Zweifelsohne eine sehr geistreiche Interpretation einer chemischen Reaktion.

P. SCHÜTZENBERGER¹ untersuchte als Erster das von H. SAINT-CLAIRE DEVILLE und WÖHLER erhaltene stickstoffhaltige Produkt und gab ihm auf Grund seines Siliciumgehaltes die Formel SiN . Daneben nahm er eine Verbindung Si_3N_4 an, der er diese Formel deswegen zuerkannte, weil sie sich in Flusssäure ohne Gasentwicklung löste. Später fand er gemeinschaftlich mit A. COLSON,² dafs die Verbindung SiN noch Kohlenstoff enthält und eine nochmalige genauere Analyse führte auf die Formel $\text{Si}_2\text{C}_2\text{N}$.

Auf diese Weise wird also kein reines Nitrid erhalten; von kohlenstoffhaltigen Produkten freies Siliciumnitrid entsteht in erster Linie beim Erhitzen von Silicium in einer Stickstoffatmosphäre.

A. GEUTHER³ stellte zuerst Versuche in dieser Richtung an. Er erhitzte mit Aluminium hergestelltes, fein zerriebenes Silicium in einer Porzellanröhre in trockenem Stickstoffgas. Bei sehr heller Rotglut war noch keine Absorption zu bemerken; erst als er mit Hilfe eines Gebläses so stark erhitzte, dafs ein das Porzellanrohr umhüllendes Eisenrohr abschmolz, ging ein Teil des Siliciums in eine hellgraue Substanz, ein Gemenge von weißem Stickstoffsilicium mit mikroskopischen Kügelchen von Silicium, über. Die Röhre war im Innern mit einem rot und blauschillerndem Überzug von Siliciumstickstoff begleitet. Das in einem Schiffchen enthaltene Silicium

¹ *Compt. rend.* [2] 89 (1879), 644 ff.; *Jahresber. d. Chem.* 1879, 231.

² *Compt. rend.* 92 b (1881), 1508 ff.; *Jahresber. d. Chem.* 1881, 202; *Chem. Centrbl.* 1881, 520.

³ *Jenaische Ztschr. f. Med. u. Naturw.* 2, 203; *Jahresb. d. Chem.* 1865, 187; *Journ. prakt. Chem.* 95, 424; *Arch. Pharm.* [2] 123, 24; *Ztschr. f. Chem.* 1865, 322; *Chem. Centrbl.* 1865, 1041; *L'institut* 1865, 374.

zeigte, abgesehen von dem Verlust durch Überzug, eine Gewichtszunahme von 2.1%.

P. SCHÜTZENBERGER und A. COLSON¹ stellten zuerst die Zusammensetzung des Nitrids fest. Sie erhielten dasselbe durch Erhitzen von in einem Porzellanschiffchen befindlichen krystallisierten Silicium in einem doppelt glasierten Porzellanrohr in einem Strom reinen Stickstoffgases bis auf Weißglut. Das Silicium verwandelte sich in eine weiße Masse, die sich, von überschüssigem Silicium durch Kalilauge befreit, teilweise in Flusssäure löste. Die Lösung enthielt Ammoniums Salze. In dem Rückstande bestimmten sie Stickstoff durch Verbrennen mit einem Gemisch von Bleichromat und Bleioxyd, Silicium durch Schmelzen mit Pottasche und gelangten so zur Formel Si_2N_3 .

E. VIGOUROUX² studierte die Einwirkung von Stickstoff auf amorphes, aus Kieselsäure, Magnesium und Magnesiumoxyd erhaltenes Silicium. Bei 1000° trat keine Reaktion ein. Bei höherem Erhitzen in einem Reverberierofen erhielt er ein amorphes Nitrid, das, mit Kaliumhydroxyd erhitzt, Ammoniak entwickelte.

Ein MEHNER 1896 erteiltes D. R. P. 88999³ hat die Herstellung der Stickstoffverbindungen von Bor, Silicium, Magnesium, Titan, Vanadin usw. zum Gegenstand. Der Verfasser will die Sauerstoffverbindungen der betreffenden Elemente mit Kohle oder Koks gemengt im elektrischen Ofen erhitzen unter gleichzeitiger Hindurchbewegung von Stickstoff, Luft oder einem stickstoffhaltigen Gasmengemenge. Er glaubt so die Nitride der betreffenden Elemente zu erhalten.

TITHERLEY⁴ will ein Nitrid von der Formel SiN_2 durch Erhitzen von amorpher Kieselsäure mit Natrium- bzw. Kaliumamid auf 300 bis 400° als braunes Pulver erhalten haben.

Neuere Arbeiten von BLIX und WIRBELAUER (vgl. S. 43) machen es wahrscheinlich, daß Siliciumnitrid bei sehr hohem Erhitzen der wasserstoffhaltigen Verbindungen entsteht, die durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorsilicium und ähnliche Körper erhalten werden.

¹ *Compt. rend.* 92 b (1881), 1508 ff.; *Jahresb. d. Chem.* 1881, 202; *Chem. Centrbl.* 1881, 520.

² *Ann. Chim. Phys.* 7 (1897), 12. 43.

³ Ferner siehe: SINDING-LARSEN, Darstellung von Siliciumnitrid (engl. Patent Nr. 3732; *Chem. Ztg.* 1909, 294, Nr. 32.

⁴ *Journ. Chem. Soc.* 65, 22 und 504; *Jahresb. d. Chem.* 1894, 546.

PERSOZ¹ fand 1830, daß Chlorsilicium sehr leicht mit Ammoniak unter Bildung einer weissen, hitzebeständigen Masse reagiert, die von Wasser zersetzt wird. Aus der Menge des aufgenommenen Ammoniaks berechnete er für diese Verbindung die Formel $\text{SiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, die von BESSON² bestätigt wurde.

H. SAINT-CLAIRE DEVILLE und WÖHLER³ beschreiben die Eigenschaften eines Nitrids, das sie durch starkes Glühen des PERSOZschen Körpers erhielten, ohne jedoch eine Zusammensetzung dafür anzugeben.

SCHÜTZENBERGER⁴ erhitzte das auf obige Weise erhaltene Reaktionsprodukt zur Dunkelrotglut im Wasserstoffstrom, um es von Ammoniumsalzen zu befreien. Für das erhaltene Produkt, das von Wasser leicht zersetzt wurde, berechnete er die Zusammensetzung $\text{Si}_8\text{N}_{10}\text{Cl}_3\text{H}$. Durch sehr langes Erhitzen dieses Körpers im Ammoniakstrom zur lebhaften Rotglut wurde er in die Verbindung $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$ übergeführt.

Eine Nachprüfung seiner Arbeit in Gemeinschaft mit A. COLSON⁵ veranlafte SCHÜTZENBERGER, die Formel $\text{Si}_8\text{N}_{10}\text{Cl}_3\text{H}$ in $\text{Si}_5\text{N}_6\text{Cl}_2$ zu modifizieren, während er die Zusammensetzung $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$ für das aus dieser Verbindung durch Erhitzen im Ammoniakstrom erhaltene Produkt bestätigen konnte.

Neuere Untersuchungen gingen darauf hinaus, bei der Reaktion von Ammoniak auf Chlorsilicium die Feuchtigkeit vollständig auszuschliessen, da das Reaktionsprodukt von Wasser leicht zersetzt wird.

G. LENGFELD⁶ suchte dies dadurch zu erreichen, daß er die beiden Körper in Benzidlösung aufeinander einwirken liefs. Für den Niederschlag gibt er als wahrscheinliche Zusammensetzung $\text{Si}(\text{NH}_2)_4 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}$ an; dieses Siliciumtetramid verliert leicht Ammoniak und geht in Siliciumdiimid über.

VIGOUROUX und HUGOT⁷ gelang es zuerst, das Einwirkungsprodukt von Siliciumtetrachlorid und Ammoniak von dem Chlorammonium zu befreien, indem sie es unter Benutzung eines Glas-

¹ *Ann. Chim. Phys.* [2] **44** (1830), 319.

² *Compt. rend.* **110** (1890), 240.

³ *Lieb. Ann.* **104** (1857), 256; *Jahresb. d. Chem.* **1857**, 171; *Pogg. Ann.* **102**, 317.

⁴ *Compt. rend.* **89**, 644 ff.; *Jahresber.* **1879**, 231.

⁵ *Compt. rend.* **92** b (1881), 508 ff.

⁶ *Amer. Chem. Journ.* **11**, 531; *Chem. Centrbl.* **1899** II, 173.

⁷ *Compt. rend.* **136** (1903), 1670; *Chem. Centrbl.* **1903** II, 414.

wollfilters mit flüssigem Ammoniak auswaschen bei einer unter 0° liegenden Temperatur. Sie waren dadurch in der Lage, die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes von Ammoniak und Chlorsilicium als Tetramid $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ zum ersten Male einwandfrei festzustellen. Nach VIGOUROUX und HUGOT ist das Tetramid nur unter 0° beständig; bei höherer Temperatur geht es in das Diimid, $\text{Si}(\text{NH})_2$ über, das schon früher von L. GATTERMANN¹ erhalten worden war und auf anderem Wege von BLIX² (durch Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf Silicosulfoharnstoff) und von diesem in Gemeinschaft mit W. WIRBELAUER³ aus Siliciumdisulfid und Siliciumsulfchlorid, SiSCl_2 durch Behandeln mit flüssigem Ammoniak erhalten wurde. Eine genaue Untersuchung des Einwirkungsproduktes von Chlorsilicium und Ammoniak seitens der genannten Autoren, unter Änderung der Versuchsbedingungen nach verschiedenen Richtungen hin, führte zur neuerlichen Bestätigung der schon von PERSOZ aufgestellten Formel $\text{SiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$.

M. BLIX⁴ stellte das Siliciumdiimid aus Silicosulfoharnstoff dar. Dasselbe geht bei einer 0° übersteigenden Temperatur unterenspaltung von Ammoniumsulfhydrat in dieses über.

RUFF und ALBERT⁵ erhielten einen Körper von der Formel SiNH , das Siliciumstickstoffhydrür, durch Einwirkung von Ammoniak auf Siliciumchloroform in einer Wasserstoffatmosphäre, welche die Reaktion mildern sollte.

Beim Erhitzen des aus Chlorsilicium und Ammoniak primär gebildeten Körpers auf höhere Temperatur in einem indifferenten Gasstrom entsteht, wie schon SCHÜTZENBERGER⁶ fand, eine stickstoffärmere Verbindung von der Zusammensetzung $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$, das dem Phospham analoge Silicam.

BLIX' und WIRBELAUERS⁷ Arbeiten bestätigten diese Angaben. Sie erhielten diesen Körper durch Erhitzen des Imids im Stickstoffstrom in einem Verbrennungsofen auf eine Temperatur von ca. 900°. Nach diesen Autoren spaltet das Silicam bei noch höherem Erhitzen im Stickstoffstrom auf 1200—1300° noch weiter Ammoniak ab und

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22** (1889), 194; *Chem. Centrbl.* **1889** I, 274.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 4218; *Chem. Centrbl.* **1904** I, 248.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 4220; *Chem. Centrbl.* **1904** I, 248.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 4219.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38**, 2235; *Chem. Centrbl.* **1905** II, 382.

⁶ *Compt. rend.* **89** (1879), 644; **92** (1881), 1508.

⁷ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 4227.

geht in Siliciumnitrid, Si_3N_4 über. Diese Reaktion gelang BLIX und WIRBELAUER bisher nur einmal; sie schreiben dies einer zur Zersetzung noch nicht genügenden Temperatur zu; die notwendige Temperatur vermuten die Verfasser bei 1400° und stellen eine Wiederholung ihrer Versuche im elektrischen Ofen in Aussicht. BLIX und WIRBELAUER unterlassen es, ihre Angaben über das Nitrid Si_3N_4 durch Analysen zu belegen, während sie dies für die übrigen von ihnen beschriebenen Körper tun. Sie beschränken sich darauf, anzugeben, daß die Analyse für den Wert des Siliciums ein um $1\frac{1}{2}\%$ zu niedriges Resultat ergeben hätte.

Nach dieser Arbeit ist also die Existenz des Siliciumnitrids als letztes und beständiges Glied der Reihe



sehr wahrscheinlich gemacht, kann aber keinesfalls als erwiesen gelten.

Die folgenden Untersuchungen hatten den Zweck, einen Beitrag zur Klärung dieser noch recht verworrenen und unsicheren Materie zu liefern und damit eine wissenschaftliche Grundlage zu geben für eine Frage, welche — unserer Ansicht nach — zweifellos für die Technik von Bedeutung werden wird. Wir haben aus diesem Grund die vorhandene Literatur hier ziemlich ausführlich wiedergegeben.

Über die Darstellung von reinem, aus Aluminium kristallisiertem Silicium.

Die Darstellung des reinen kristallisierten Siliciums erfolgte nach dem von VIGOUROUX¹ modifizierten WÖHLERSchen Verfahren.²

Das Bestreben, für die Darstellung des reinen Siliciumstickstoffs ein möglichst reines Silicium zu bekommen, gab uns Veranlassung, Untersuchungen darüber anzustellen, in welchem Grade der Reinheit kristallisiertes Silicium zu erhalten ist.

Die beiden wichtigsten Lösungsmittel, aus denen Silicium kristallisiert werden kann, sind bekanntlich Zink und Aluminium. Wir glaubten dem Aluminium deshalb den Vorzug geben zu müssen, da es gleichzeitig als Reduktionsmetall dienen kann, während Zink nicht imstande ist, Siliciumverbindungen zu Silicium zu reduzieren, eine Folge seiner geringeren Verbrennungswärme. Da man nun bei Anwendung von Zink genötigt ist, ein anderes Metall wie Natrium,

¹ *Ann. Chim. Phys.* 7 (1897), 12.

² *Jahresb. d. Chem.* 1856, 346.

Aluminium oder Magnesium als Reduktionsmittel zu benutzen, wird natürlich die Möglichkeit einer Verunreinigung des Siliciums entsprechend größer.

Da nach VIGOUROUX eine sehr feine Verteilung des Aluminiums die Operation wesentlich erleichtert, wurde zunächst mit Alkohol und Äther entfettetes Aluminiumpulver verwendet und nach VIGOUROUX' Angaben 75 g mit 200 g Kieselfluorkalium innig vermischt in einem hessischen Tiegel in einem gutgehenden Windofen erhitzt, zunächst auf schwache Rotglut, wobei die Reduktion unter Aufglühen der ganzen Masse leicht vor sich ging. Hierauf wurde jeweils über $\frac{1}{2}$ Stunde bis 1 Stunde mit vollem Winde erhitzt, in einem Falle bis auf Weißglut, so daß ein Teil der Schlacke sublimierte und sich in schwarzen, stark glänzenden Krystallen an den Wandungen des Tiegels und der Innenseite des Deckels absetzte. Nach dem Zerschlagen des erkalteten Tiegels fand sich stets eine grüngraue, spröde Schlacke, die durch die ganze Masse hindurch von äußerst feinen, glänzenden Flittern durchsetzt war. Es gelang jedoch auf diese Weise nie einen Regulus zu erhalten.

Nach den Angaben von VIGOUROUX kann ein Mißlingen die Folge von Verunreinigung des Kieselfluorkaliums durch Kieselsäure sein; es wurde deshalb das angewandte Salz untersucht. Es enthielt 0.57% Wasser; bei starkem Glühen vor dem Gebläse trat ein Glühverlust von 46.16% ein (Theorie 47.41%). Der Glührückstand löste sich vollständig in Wasser. Demnach war keine Kieselsäure vorhanden.

Durch Zugeben von grobem Aluminiumgries zu dem Gemisch von Kieselfluorkalium und Aluminiumpulver wurde versucht, die Bildung eines Regulus zu befördern. Es fanden sich dann wohl kleine siliciumhaltige Aluminiumkugeln in der Masse verteilt, die Ausbeute war jedoch äußerst gering.

Als eine sichere Methode, um leicht einen stark siliciumhaltigen Regulus zu erhalten, erwies sich folgende: In einen Tiegel, aus hessischem Ton von entsprechender Größe gibt man das Kieselfluorkalium und steckt einen Aluminiumbarren hinein im Gewichte von je 35 g für 100 g Salz. Um an Tiegelmateriale zu sparen, kann man auch nach VIGOUROUX' Vorgang einen Teil des Salzes entsprechend dem allmählichen Zusammensintern der Masse nachträglich zugeben. Man erwärmt zunächst auf schwache Rotglut, dann $\frac{1}{2}$ Stunde bei voller Glut eines gutgehenden Gas- oder Windofens. Nach dem Erkalten findet man in dem untersten Teile der Schmelze einen einheitlichen Regulus.

Die Reguli enthielten 40—60% Silicium. Die Ausbeuten an Silicium waren vorgüglich; sie schwankten zwischen ca. 95—117% der Theorie und betrugten bei Anwendung von 200 g Kieselfluorkalium häufig noch 10% über die Theorie, eine Folge der Reduktion des stark sauren Tiegelmaterials.

Im Gegensatz zu VIGOUROUX, der in der Anwendung von sehr fein verteiltem Aluminium (er benutzte feine Drehspäne) eine Verbesserung der Darstellung von krystallisiertem Silicium gefunden zu haben glaubte, ergibt sich aus diesen Versuchen, daß bei feiner Verteilung des Reduktionsmetalles die Reduktion zwar sehr leicht verläuft, die Bildung eines Regulus jedoch zum mindesten sehr schwierig ist. Anscheinend erfahren die fein verteilten Metallfitter einen zu großen Reibungswiderstand, bleiben in der Schmelze suspendiert, und werden so unter dem Einflusse der Flammengase leicht chemisch verändert, da ihnen der schützende Aluminiumüberzug fehlt.

Ferner geht aus obigem hervor, daß auch bei Verwendung von kompaktem Aluminium die Reduktion vollständig ist.

Reinigung des Rohsiliciums.

Die so erhaltenen Reguli wurden sorgfältig von anhaftender Schlacke befreit. Die Schlacke füllte häufig Vertiefungen in der Oberfläche der Reguli aus. Versuche, die Reguli vor dem Gebläse in einem Porzellantiegel unter einer Salzdecke von Chlorkalium und Chlornatrium oder Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorbarium umzuschmelzen und durch Umrühren mit einem Tonstab, event. Verunreinigungen zu entfernen, bewährten sich nicht. Die Reguli wurden merklich angegriffen, indem sie auf das Salzgemisch reduzierend wirkten (Blaufärbung desselben).

Für die weitere Behandlung der Reguli wurde im wesentlichen der von VIGOUROUX angegebene Weg eingeschlagen.

Die zur rascheren Einwirkung der Säuren grob zerkleinerten Reguli wurden zur Entfernung des Aluminiums mit 20%iger Salzsäure behandelt; dann folgte ein zweimaliges Kochen mit konzentrierter Salzsäure, ein einmaliges Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure, darauf mehrmaliges Behandeln mit konzentrierter Flußsäure und schließlicly wurde nochmals mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt.

Zuerst wurde ein mit käuflichem Aluminium erhaltenes Silicium der Reinigung unterworfen.

Beim zweiten Kochen mit konzentrierter Salzsäure ging neben etwas Eisen nur Kupfer ins Filtrat, jedoch kein Aluminium mehr. Heiße konzentrierte Schwefelsäure löste darauf etwas Kupfer, Eisen und Aluminium. (Nach jeder Behandlung mit Salz- und Schwefelsäure wurde abfiltriert und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen.)

Da so gereinigte, stark metallglänzende, schwarze Blättchen von hexagonalem Habitus darstellende Silicium wurde getrocknet und staubfein in einer Achatreibschale pulverisiert. Hierbei sei gleich bemerkt, daß, wenn ein Pulvern des Siliciums beabsichtigt ist, dasselbe immer vor der Behandlung mit Flußsäure geschehen sollte, da aus der Achatreibschale merkliche Mengen von Kieselsäure aufgenommen werden. (Beim Verreiben einer kleinen Probe in einer Achatreibschale konnten wir in einem Falle eine Zunahme des Kieselsäuregehaltes um 0.7% feststellen.)

Das so erhaltene braune Siliciumpulver wurde in konzentrierte reine Flußsäure eingerührt. Dabei trat ein ganz schwaches Aufbrausen ein. Für je 50 g Silicium wurden 100 g Flußsäure angewandt, zu einem Brei verrührt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Dekantieren war nicht möglich, da sich das feine Siliciumpulver in der Flußsäure kaum absetzte. Hierauf wurde mit heißer konzentrierter Schwefelsäure behandelt, die außer etwas Eisen und Kupfer nicht unbedeutliche Mengen von Aluminium entfernte. Dieser Umstand weist darauf hin, wie ein sehr feines Pulvern im Interesse einer gründlichen Reinigung gelegen ist. Schließlich wurde das Silicium noch mit Wasser gewaschen, bis im Filtrat mit Bariumchlorid keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen war, und bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der so erhaltene Körper war ein dunkelbraunes Pulver, das sich unter dem Mikroskop (bei 200facher Vergrößerung) aus Fragmenten von kleinen Plättchen gebildet zeigte, die teilweise noch die Umrisse eines regelmäßigen Sechsecks erkennen ließen und die alle mit dunkelorange-gelber Farbe (ähnlich Schellack) durchscheinend waren.

Das Silicium erschien vollständig homogen, gleichwohl hinterließ es beim Erhitzen im Chlorstrom einen Rückstand von ca. 9%, der aus rein weißer, amorpher, sehr fein verteilter Kieselsäure bestand. Durch das Mikroskop lassen sich demnach Verunreinigungen an Kieselsäure kaum erkennen.

Das Eindampfen mit konzentrierter Flußsäure auf dem Wasser-

bad wurde in angegebener Weise wiederholt, ein weiteres Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure jedoch unterlassen, da eine teilweise Oxydation des Siliciums durch kochende konzentrierte Schwefelsäure nicht unmöglich erschien. Die Entfernung der Kieselsäure nahm folgenden Verlauf:

Nach 1 maligem Eindampfen mit konz. HF:	9.09 %	SiO ₂
„ 2 „ „ „ „ „	2.92 „	„
„ 4 „ „ „ „ „	0.74 „	„
„ 5 „ „ „ „ „	0.70 „	„

Nach dem 4maligen Eindampfen erfolgte also keine weitere Abnahme des Kieselsäuregehaltes.

Das Verbrennen des Siliciums im Chlorstrom wurde genau nach den Angaben von VIGOUROUX vorgenommen. Das angewandte Chlor wurde ständig gasanalytisch untersucht. Da das aus Permanganat und Salzsäure erhaltene Chlor sich nicht ganz sauerstofffrei erwies, wurde das Chlor aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure entwickelt; doch enthielt auch das auf letztere Art erhaltene Chlor immer noch geringe Mengen von Sauerstoff. Die Herstellung des Chlorgases geschah in einem der gebräuchlichen Apparate; so erklärt sich der Gehalt des Gases an Sauerstoff, da wir nicht mit der von S. JUDD LEWIS und E. WEDEKIND¹ empfohlenen Apparatur arbeiteten, welche bei Ausführung unserer Versuche noch nicht publiziert war (1908).

Die Analyse des so gereinigten Siliciums ergab:

	I	II	III	Mittel
Si	98.65	98.35	98.56	98.52
Fe	0.34	0.52	0.26	0.37
Cu	0.14	0.06	0.16	0.12
SiO ₂	0.72	0.72	0.72	0.72
	99.85	99.65	99.70	99.73

Silicium wurde in der Salpeter-Sodaschmelze in bekannter Weise als Kieselsäure bestimmt und von der erhaltenen Rohkieselsäure, außer den von ihr eingeschlossenen Verunreinigungen, der Kieselsäuregehalt des Siliciums in Abzug gebracht.

Es war inzwischen gelungen, von den Neuhausener Werken hergestelltes Aluminium zu erhalten, mit dem für elektrolytisches Produkt zurzeit höchstmöglichem Reinheitsgrad von 99.5%.

¹ *Zeitschr. angew. Chem.* 1909, 581 (26. März).

Die Reinigung des damit hergestellten Siliciums nahm folgenden Verlauf.

Bei dem erstmaligen Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure ging noch etwas Aluminium und eine Spur Eisen in Lösung, bei einer zweiten Behandlung wurde nichts mehr herausgelöst. Durch darauffolgendes Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure gelang es noch, Spuren von Aluminium und Eisen zu entfernen. Sehr langwierig gestaltete sich auch hier wieder die Entfernung der verunreinigenden Kieselsäure (2.61 %, 1.40 %, 1.11 %, 0.90 %, 0.41 % SiO_2).

Auch hier gelang es also nicht, die verunreinigende Kieselsäure vollständig zu entfernen.

Die Analyse des so erhaltenen Siliciums II ergab folgende Werte:

	I	II	II	Mittel
Si	97.46	97.34	97.40	97.40
Al	1.58	1.44	1.52	1.51
Fe	0.26	0.28	0.23	0.26
Cu	0.17	0.08	0.12	0.12
SiO_2	0.41	0.41	0.41	0.41
	99.88	99.55	99.68	99.70

Bemerkenswert erscheint der trotz der sorgfältigen Reinigung noch beträchtliche Aluminiumgehalt dieses Produktes. Eine wesentliche Abnahme des Gehaltes an Eisen trat durch die Verwendung des reinsten Aluminiums also nicht ein. Dasselbe scheint aus den hessischen Tiegeln zu stammen.

Die verhältnismäßig großen Abweichungen, welche die in der Literatur angegebenen Werte für das spezifische Gewicht des aus Aluminium krystallisierten Siliciums aufweisen, gaben Veranlassung zu einer Bestimmung des spezifischen Gewichts der beiden Proben von Silicium, deren Zusammensetzung oben mitgeteilt wurde.

Die Bestimmungen wurden mit dem von MUTHMANN angegebenen Pyknometer ausgeführt.

Ein erster Versuch, der mit Silicium II angestellt wurde, erwies Wasser als Pyknometerflüssigkeit ungeeignet, da dieses schon bei gewöhnlicher Temperatur von dem Silicium unter Gasentwicklung stark zersetzt wurde. Es steht dies mit den Untersuchungen von MOISSAN und SIEMENS¹ in Widerspruch, denen zufolge Silicium erst

¹ *Compt. rend.* 138 (1904), 939.

bei etwa 100° Wasser merklich zersetzt und zwar nur bei Gegenwart geringer Alkalimengen; vielleicht war der Aluminiumgehalt oder die feine Verteilung des Produktes von Einfluss.

Als Pyknometerflüssigkeit fand daher Tetrachlorkohlenstoff Verwendung, dessen spezifisches Gewicht durch einen Vorversuch zu 1.5969 bei 19° gefunden wurde.

Unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Tetrachlorkohlenstoffs und des Glases berechnet sich aus diesen Daten, auf den luftleeren Raum bezogen, das spezifische Gewicht des Siliciums I zu:

2.2996

2.2993

2.2989

2.3029

2.3058

Mittel: **2.3013**

Analog ergab sich für Si II: 2.3437; 2.3412; 2.3486; 2.3453; 2.3479; 2.3458. Mittel: 2.3454.

Mittel aus den beiden Bestimmungen: **2.3391**.

Der für Silicium I ermittelte Wert 2.30 scheint der richtigere zu sein, während der etwas höhere von 2.34 für Silicium II sich aus dessen geringerer Reinheit, besonders seinen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Aluminium erklären lässt. Vergleichsweise seien hier die bisher für das spezifische Gewicht des aus Aluminium krystallisierten Siliciums in der Literatur angeführten Angaben zusammengestellt:

2.49 (WÖHLER);¹ 2.493 (HARMENING);² 2.004, 2.194, 2.197 (WINKLER);³ 2.337 (MILLER);⁴ 2.49 (DEVILLE).⁵

Für die im folgenden mitgeteilten Arbeiten schien es wichtig, die einander widersprechenden Mitteilungen, welche die Literatur über das Verhalten des krystallisierten Siliciums zu Sauerstoff enthält, einer Kontrolle zu unterziehen.

Während dasselbe nämlich nach H. DEVILLE und WÖHLER sich selbst bei Weißglut in Sauerstoff nicht verändert, entzündet es sich nach VIGOUROUX⁶ bei raschem Erhitzen schon bei 400° und ver-

¹ *Lieb. Ann.* **97** (1856), 266.

² *Pogg. Ann.* **97** (1856), 487.

³ *Journ. prakt. Chem.* **91** (1864), 199.

⁴ *Proc. Roy. Soc. Edinb.* **4** (1862), 24.

⁵ *Ann. Chim. Phys.* [3] **49** (1857), 71.

⁶ *Compt. rend.* **120**, 267; *Chem. Centrbl.* **1895 I**, 628.

brennt unter Feuererscheinung. Dem widersprechen wieder neuere Angaben von TAMMANN,¹ nach denen gepulvertes Silicium, an der Luft erhitzt, bei 800° nach 10 Minuten noch keine Gewichtszunahme zeigte und erst bei 1100° in 5 Minuten eine solche von 3% erfuhr.

Die beiden oben erwähnten Präparate von kristallisiertem Silicium blieben vollständig unverändert, als sie rasch in ein auf 700° erhitztes Verbrennungsrohr (Temperatur im Innern des Rohres gemessen) eingeführt wurden, durch das ein lebhafter Strom reinen Sauerstoffs hindurchging.

Dieser Versuch bestätigt also die von VIGOUROUX gemachten Angaben nicht und steht im Einklang mit den Beobachtungen von DEVILLE, WÖHLER und TAMMANN.

Für die geringe Reaktionsfähigkeit des kristallisierten Siliciums mit Sauerstoff sprechen auch die Erfahrungen, welche bei Versuchen zur Bestimmung der Verbrennungswärme desselben in der calorimetrischen Bombe gemacht wurden. Es verbrannte nur etwa die Hälfte des Siliciums, während der Rest zu einem durchsichtigen, bräunlich gefärbten Glase zusammenschmolz.

Darstellung der Stickstoffverbindungen des Siliciums.

Die Erhitzung des Siliciums im Stickstoffstrome zur Herstellung des Nitrids erfolgte in einem Platinfolien-Röhrenofen von Heräus. In demselben befand sich, gut mit Asbestschnur eingedichtet, eine innen und außen glasierte Röhre aus schwerstschmelzbarem Berliner Porzellan. Das Rohr war 1 m lang, so dafs es noch 35 cm auf jeder Seite des 30 cm langen Ofens herausragte.

Zur Messung der Temperatur wurde ein Thermoelement von LE CHATELIER benutzt. Die Lötstelle befand sich bei den Versuchen in der Mitte des Ofens. Da es mehrmals vorkam, dafs das den einen Draht des Thermoelementes umhüllende Tonröhrchen in die Glasur des Porzellanrohres hineinschmolz, wurde es so eingebaut, dafs es an der Innenseite des Ofens anlag. Das mit dem Thermoelement verbundene Millivoltmeter war in je 20° eingeteilt und gestattete noch 5° gut zu schätzen.

Der Stickstoff wurde aus einer Bombe entnommen. Dieser verdichtete Stickstoff war von hervorragender Reinheit. Bei den je ca. 6 Stunden dauernden Versuchen wurde stets nur ein ca. 6 cm langer Kupferstopfen oxydiert. Gleichwohl wurde, um eine sichere

¹ *Z. anorg. Chem.* **43**, 370; *Chem. Centrbl.* 1905 I, 722.

Befreiung vom Sauerstoff zu erzielen, das Gas über 3 solcher Stopfen und ein Bündel Eisendrähte, die in einem Verbrennungsofen zum Glühen erhitzt wurden, geleitet. Dann folgte eine Waschflasche mit alkalischer Pyrogalllösung und 2 Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure. Um ein Hineindiffundieren von Luftsauerstoff in das erhitzte System gänzlich auszuschließen, wurde die Anordnung getroffen, welche MUTHMANN, WEISS und RIEDELBAUCH¹ bei der Herstellung des Niob- und Tantalnitrids benutzten: Hinter das Porzellanrohr wurde eine Flasche mit Stickstoff eingeschaltet, um bei event. Druckschwankungen ein Ansaugen von Luft zu vermeiden, und ferner durch einen am Ende des ganzen Systems angebrachten Schraubenquetschhahn im Rohre ein geringer Überdruck aufrecht erhalten.

Als sehr lästig erwies sich der Umstand, daß die Schiffchen, in denen sich das Silicium befand, es wurden solche aus unglasiertem Berliner Porzellan und Magnesia verwendet, bei den angewandten hohen Temperaturen in die Glasur des Porzellanrohres einschmolzen.

Zur Verhinderung dieses Übelstandes wurden die Schiffchen zunächst auf Platinbügel gestellt. Dies erwies sich jedoch als nicht zweckmäßig, da der dicke Platindraht besonders an seinen Enden stark korrodiert wurde und teilweise zusammenschmolz. Die Porzellanschiffchen waren außen mit einem grauen Anflug bedeckt. Derselbe erwies sich unter dem Mikroskop als aus kleinen, stark metallisch glänzenden Flittern bestehend. Es war offenbar unter dem Einfluß von Siliciumdämpfen Platinsilicium gebildet worden (1400°). Außerdem schmolzen die Platindrähte in die Glasur ein.

Es wurde dann versucht, die Schiffchen auf Magnesiablöckchen zu stellen; aber auch dies bewährte sich nicht. Zunächst schmolzen die Blöckchen in die Glasur hinein; bei einem zweiten Versuch griff das stark basische Material das Porzellan selbst merklich an, das Rohr bekam einen Rifs, durch den das Silicat geschmolzen herabfloß.

Schließlich gelang es, diese Schwierigkeiten zu überwinden. Nachdem die Schiffchen auf Hartporzellanplatten gestellt worden waren, trat kein Anschmelzen mehr ein, und es war sogar möglich, die Stickstoffaufnahme quantitativ zu verfolgen.

Auch die Auswahl geeigneter Röhren war von Wichtigkeit. Als ungeeignet erwies sich ein Rohr aus MARQUARDScher Masse, das

¹ *Lieb. Ann.* 355, 95.

infolge seiner hygroskopischen Eigenschaften beim Erhitzen beträchtliche Mengen von Wasser abgab.

Aufs beste bewährten sich dagegen die Hartporzellanröhren der Kgl. Porzellanmanufaktur Berlin. Ein solches Rohr überstand ca. 10 Versuche; dann trat an der Berührungsstelle mit der zur Dichtung verwandten Asbestschnur ein Rifs auf als Folge der Reaktion des Asbestes auf die Porzellanmasse bei den in Betracht kommenden hohen Temperaturen.

Bildungstemperatur und Reaktionsgeschwindigkeit.

(Die angegebenen Temperaturen wurden jeweils $\frac{1}{2}$ Stunde konstant erhalten.)

Bei

1120°

blieb das Silicium der Hauptsache nach unverändert. Am Rande der Substanz hatte sich eine sehr geringe Menge eines Sublimats von einem weissen, filzigen Körper gebildet, der bei 400facher Vergrößerung Krystalle nicht erkennen liess. Auch bei

1220°

zeigte die Hauptmenge des Siliciums noch keine Veränderung. Das schon oben beobachtete weisse Sublimat erschien jedoch noch verstärkt. Bei 200facher Vergrößerung waren lange, weisse gewundene Fasern zu sehen, die aus einer filzigen Grundmasse hervorstachen. Diese weisse Substanz entwickelte beim Schmelzen mit Ätzkali kein Ammoniak.

1320°

Es war folgendes zu beobachten: Die Hauptmenge war auch hier unverändertes Silicium, doch erschien dasselbe heller gefärbt. Unter dem Mikroskop zeigte es sich vollständig von weissen, schneeflockenartigen, amorphen Aggregaten durchsetzt; ausserdem enthielt die Masse noch kurze Krystallnadeln; dieselben waren bei 100facher Vergrößerung eben erkennbar. Zur Beobachtung erwies sich besonders das auffallende Licht geeignet.

Das etwas zusammengefrittete Silicium war an seiner Oberfläche und an der Unterseite (es hatte sich vom Boden des Schiffchens abgelöst) mit einer sehr dünnen Schicht einer bläulich weissen Masse überzogen. Diese entwickelte, mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, Ammoniak. Sie löste sich unter dem Mikroskop in ein

filziges Aggregat auf, in dem bei 400facher Vergrößerung feine Nadeln zu sehen waren.

Am Rande der Oberfläche des Siliciums fand sich auch bei diesem Versuch wieder ein Wulst einer rein weissen Substanz, welche unter dem Mikroskop ebenfalls flockige Gebilde darstellte, die jedoch aus einer Art Filz von bei 100facher Vergrößerung schon deutlich erkennbaren, wellenförmig gekrümmten, durchsichtigen, fast farblosen, dünnen Fäden bestand. Daneben waren auch längere, teils gerade, teils hakenförmig gekrümmte Nadeln sichtbar. Erst bei

1420°

war mit bloßem Auge kein unverändertes Silicium mehr zu bemerken. Das gebildete Produkt war anscheinend homogen, von weißer Farbe. An einigen Stellen zeigte es einen zarten, himmelblauen Anflug, an anderen einen schmutzig grünen. Unter dem Mikroskop erwies es sich noch als von unverändertem Silicium durchsetzt. Die Hauptmenge der Substanz bestand, ähnlich wie schon oben beschrieben, aus flockigen, dendritischen, moosartigen, amorphen Gebilden. Auch die beigemengten Krystallnadeln waren bei 180facher Vergrößerung gut zu erkennen. An der Oberfläche der Substanz waren diese Nadeln zu seidenglänzenden Fäden verlängert.

Auch hier hatte sich an den Innenwandungen der Schiffchen ein feines, weißes, sich filzig anfühlendes Sublimat gebildet, das sich unter dem Mikroskop aus langen, stark gekrümmten, wirt durcheinander laufenden Fäden bestehend erwies. Dieser Körper war offenbar mit dem schon bei 1120° beobachteten Sublimat identisch. Die Fäden unterschieden sich von den an der Oberfläche des Siliciums auftretenden dadurch wesentlich, daß sie viel stärker, meist wellenartig gekrümmt waren. Manche von ihnen zeigten sich bei genauerer Betrachtung aus zwei dünneren, parallellaufenden Fäden gebildet, so etwa den Eindruck erweckend, den ein durchsichtiger, schlauchförmiger Körper unter dem Mikroskop machen würde. Diese Fäden waren manchmal von ovalen Erweiterungen unterbrochen.

An den Stellen der Substanz, die mit bloßem Auge als bläulich gefärbt erkennbar waren, konnte auch unter dem Mikroskop ein schönes Hellblau wahrgenommen werden.

Aus diesen Versuchen ergibt sich demnach für das Nitrid eine zwischen 1220 und 1320° liegende Bildungstemperatur.

Auf eine bequemere und vielleicht etwas genauere Weise gelang es, die Bildungstemperatur des Siliciumnitrids durch Beobachtung

der das System passierenden Stickstoffmenge zu ermitteln. Bei diesen Bestimmungen wurde immer genau dieselbe Anordnung der Apparatur beibehalten. Die Geschwindigkeit des durch die Röhre gehenden Stickstoffstromes wurde längere Zeit durch Zählen der Blasen, welche eine bei allen Versuchen gleiche Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure passierten, beobachtet, wobei durch die immer gleichbleibende Stellung des Reduzierventiles der Stickstoffbombe ein konstanter Druck aufrecht erhalten wurde. Durch die allmähliche Steigerung der Temperatur im Rohre trat eine Verlangsamung des Stickstoffstromes auf. Mit dem Beginn der Stickstoffaufnahme setzte ein Ansaugen von Stickstoff und damit eine Beschleunigung des Gasstromes ein, die in sehr augenfälliger Weise in Erscheinung trat, und als Kennzeichen für den Reaktionsbeginn bzw. eine nennenswerte Reaktionsgeschwindigkeit dienen konnte.

Auf diese Weise wurden für den Beginn der Absorption folgende Temperaturen ermittelt:

1310° — 1300° — 1240° — 1270° — 1295° — 1310°

Die Bildungstemperatur des Siliciumstickstoffs scheint also zwischen 1240 und 1300° zu liegen; bzw. bei diesen Hitzegraden wird die Reaktionsgeschwindigkeit meßbar. Sie nähert sich vermutlich den niedrigeren Werten, da die, wegen der dem Thermolement gefährlichen Siliciumdämpfe, außen gemessenen Temperaturen, sich dem Röhreninnern erst allmählich mitteilen konnten, was einem Vorseilen des Pyrometers gleichkommt.

In analoger Weise war es auch möglich, annähernde Schlüsse auf die Geschwindigkeit der Reaktion bei höheren Temperaturen zu ziehen.

Es absorbierten je 1 g Silicium bei den als Reaktionsbeginn ermittelten Temperaturen von:

1300°	0.0001 g N	1240°	0.0001 g N	1295°	0.0001 g N
bei 1310°	0.0002 g N	bei 1250°	0.0005 g N	bei 1300°	0.0001 g N
„ 20°	0.0006 g N	„ 60°	0.0014 g N	„ 10°	0.0002 g N
„ 25°	0.0013 g N	„ 70°	0.0018 g N	„ 20°	0.0014 g N
„ 30°	0.0013 g N	„ 80°	0.0019 g N	„ 1400°	0.0049 g N
„ 40°	0.0015 g N	„ 90°	0.0019 g N	„ 80°	0.0061 g N
„ 80°	0.0020 g N	„ 1320°	0.0023 g N		
„ 1400°	0.0020 g N	„ 40°	0.0035 g N		
„ 10°	0.0022 g N	„ 60°	0.0039 g N		
„ 20°	0.0036 g N	„ 80°	0.0045 g N		
		„ 1400°	0.0049 g N		

Die aus der Beobachtung des Gasstromes gewonnenen Werte wichen im Maximum nur ca. 10% von der durch Wägung ermittelten Stickstoffaufnahme ab, sind also verhältnismäßig genau.

Wie aus der obigen Zusammenstellung zu entnehmen ist, ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildungstemperatur verhältnismäßig sehr gering und steigt, wie zu erwarten ist, mit wachsender Temperatur rasch an, was bei graphischer Wiedergabe des Absorptionsvorganges besonders deutlich in die Augen fällt. Die Beobachtungen lassen mit Sicherheit voraussehen, daß bei wesentlich höheren Temperaturen eine sehr viel raschere Nitridbildung statt haben dürfte.

Nach dieser Richtung, unter Zuhilfenahme von elektrischen Öfen, angestellte Versuche ergaben bis jetzt allerdings fast nur negative Resultate; daran ist aber nur die mangelhafte Apparatur schuld. Im Moissanofen wurden hauptsächlich weiße und braune Sublimat (SiO Monox?) erhalten, die frei von Nitrid und Cyan waren. Auch eine Einwirkung des Stickstoffs auf ein Gemenge von Kieselsäure und Kohle — also nach dem Patent MEHNER Nr. 88999 — ergab keine anderen Resultate. Als man schließlich Silicium bzw. Kohle-Quarzgemisch im elektrischen Lichtbogen unter gleichzeitigem Zuleiten von Stickstoff erhitze, und zwar in der Art, daß das Silicium sich in einem Graphittiegel als Anode befand, während ein durchbohrter Kohlenstift als Kathode fungierte, der auch gleichzeitig zur Einleitung des Stickstoffs verwendet wurde, gelang es Substanzen zu erhalten, welche wenigstens eine geringe Ammoniakentwicklung beim Schmelzen mit Ätzkali ergaben. Diese Versuche weiter fortzusetzen fehlte uns Zeit und Gelegenheit; jedenfalls wäre es sehr interessant eine Azotierung in der Weise zu versuchen, daß man das Silicium bzw. das Quarz-Kohlegemisch selbst als Widerstand in einen elektrischen Stromkreis einschalten würde unter gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff oder Luft (natürlich bei Überschufs von Kohle). Wir möchten uns aus den angeführten Gründen kein abschließendes Urteil über die Brauchbarkeit des MEHNERschen Patentes erlauben. Da aber die Silicium-Stickstoffverbindungen äußerst beständig sind, so möchten wir bezweifeln, ob diese Substanzen für die Technik von Bedeutung werden; ganz anders verhalten sich jedenfalls die Kohle-Siliciumnitride, welche recht wohl von Wichtigkeit werden können, und die Stickstoffverbindungen des Titans, welche bedeutend leichter zersetzlich sind als die des Siliciums; die Titanitride sind ja auch in letzter Zeit

zum Zwecke der Herstellung von Ammoniak empfohlen worden (Bad. Anilin- und Soda-Fabrik).

Gleichwohl ist die Reaktionsgeschwindigkeit für sich betrachtet, bei einer Temperatur von 1400° noch verhältnismäßig recht unbedeutend, da bei dieser Temperatur in einer Minute eine Stickstoffaufnahme von nur ca. 0.5% eintritt, ein Wert, der bei fortschreitender Sättigung mit Stickstoff naturgemäß rasch fällt.

In dem Umstand, daß der HERÆUSsche Platinfolienofen, längere Zeit auf Temperaturen von 1300 — 1400° beansprucht, in seiner Sicherheit ernstlich gefährdet und der Tatsache, daß bei 1300° die Stickstoffabsorption noch verschwindend klein ist, war ein Dilemma begründet, das sich nur durch häufige recht zeitraubende Reparaturen des Ofens lösen ließ, der sich im übrigen vortrefflich bewährte.

Aus den angegebenen Gründen war es auch mit Schwierigkeiten verbunden, größere Mengen des Nitrids darzustellen, um so mehr, als wegen der mit der Reaktion verbundenen Volumenausdehnung jedes Schiffchens nur mit 2 g Silicium beschickt werden konnte und nur zwei Schiffchen in dem heißesten Teile der Röhre, in dem die Reaktion fast ausschließlich vor sich ging, Platz finden konnten.

Beschreibung der beim Erhitzen von krystallisiertem Silicium in einer N-Atmosphäre beobachteten Körper.

Wie durch wiederholte Versuche festgestellt werden konnte, entstehen beim Erhitzen des krystallisierten Siliciums im N-Strome mehrere Körper nebeneinander.

Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes stellt eine oberflächlich meist grauweiße oder graue, selten weiße, im Innern durch unverändertes Silicium fast stets grau gefärbte Masse dar, die eine gewisse Ähnlichkeit mit Zigarrenasche hat. Sie ist sehr voluminös und leicht, meist zusammengefrittet und läßt sich dann mit dem Messer schneiden. Sie besitzt eine gewisse Plastizität, fühlt sich wie Kork an und kann zwischen den Fingern zu einem staubförmigen Pulver zerrieben werden. Das Reaktionsprodukt zeigt, wie die meisten bei hohen Temperaturen erhaltenen Körper auch elektrostatische Eigenschaften; so wird es von elektropositiven Körpern wie Glas und Achat deutlich angezogen. Radioaktivität konnte nicht beobachtet werden.

Die Eigenschaft des Frittens scheint dem elementaren Silicium zuzugehören, nicht aber dem Nitrid. Denn als feingepulvertes Nitrid

auf die bei der Darstellung einzuhaltenden Temperaturen gebracht wurde, blieb es vollständig locker. Auch wurde bei einem Versuch, bei dem sehr rasch auf hohe Temperatur erhitzt wurde, eine vollständig lose Masse erhalten. Die Stickstoffaufnahme geht unter beträchtlicher Volumenvermehrung, um das doppelte bis dreifache, vor sich.

Bisweilen zeigte das Reaktionsprodukt stellenweise bläuliche (Cu?) und grünlichgraue (Fe^{II}?) Färbungen, die auch deutlich unter dem Mikroskop beobachtet werden konnten. Im Magnesiumschiffchen dargestellt, war es meist grünlich gefärbt, vielleicht eine Folge eines geringen Eisengehaltes dieser Schiffchen.

Mit bloßem Auge konnte ferner fast stets noch ein zweiter Körper unterschieden werden, der die Oberfläche des Siliciums und die Innenwände der Schiffchen als rein weißer, äußerst feiner, sammetartiger Überzug bedeckte. Dieser Körper entwickelte beim Schmelzen mit Ätzkali kein Ammoniak. Leider trat er immer nur in so geringen Mengen auf, daß eine quantitative Untersuchung nicht möglich war. Wie aus den Versuchen über die Bildungstemperatur des Siliciumnitrids (vgl. S. 53) hervorgeht, entsteht dieser Körper schon unter 1120°, also bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur als das Nitrid. Seine Bildung scheint an die Gegenwart von viel freiem Silicium geknüpft zu sein, da er bei Substanzen, die nur mehr geringe Mengen unveränderten Siliciums enthielten, nicht mehr auftrat. Ferner konnte beobachtet werden, daß dieser Körper stets in größter Menge in dem der Eintrittsstelle des Stickstoffs näher gelegenen Schiffchen entstand.

Interessante Aufschlüsse gab die mikroskopische Untersuchung der erhaltenen Produkte.

Das die Hauptmenge bildende Nitrid stellte besonders im auffallenden Lichte gut zu beobachtende weiße, amorphe Flocken dar, die auch bei starken Vergrößerungen keine Krystallisationsmerkmale erkennen ließen. Deutlich war zu sehen, wie die schwarzen Siliciumkrystalle unter dem Einfluß des Stickstoffs oberflächlich in das voluminöse, weiße Nitrid übergegangen waren.

Die ganze Masse des Nitrids erwies sich von vereinzelt äußerst feinen, geraden Krystallnadeln durchsetzt, deren Länge bei den einzelnen Versuchen schwankte; sie waren bei 180facher Vergrößerung meist gut zu erkennen. An der Oberfläche der Substanz waren diese Nadeln beträchtlich länger entwickelt als im Innern; sie bildeten da ein dichtes Haufwerk. Die oberflächliche Schicht

war augenscheinlich zum Teil aus diesen Nadeln gebildet. Die bläuliche Anlauffarbe schien mit denselben in Zusammenhang zu stehen, doch waren sie meist vollständig farblos.

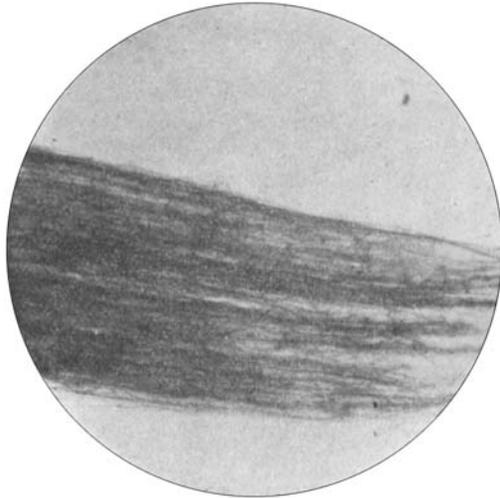


Fig. 1. (500 fache Vergrößerung.)

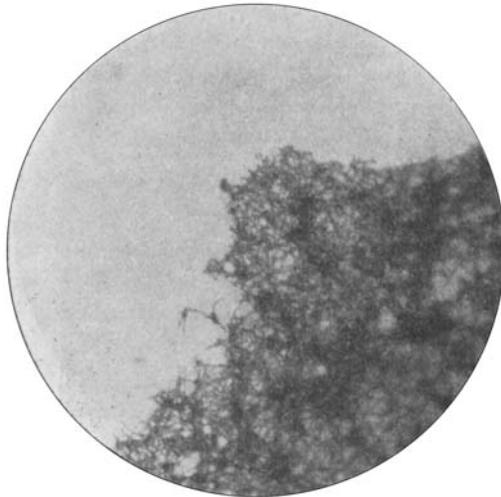


Fig. 2. (500 fache Vergrößerung.)

Das die Innenwände des Schiffchens bedeckende sammetartige Sublimat löste sich unter dem Mikroskop in ein filziges Gewirr äußerst feiner, mehr oder weniger stark gekrümmter Fäden

auf.¹ Gerade Nadeln waren darin nicht zu erkennen; es handelte sich also wohl um einen von der Oberflächenschicht der Reaktionsmasse

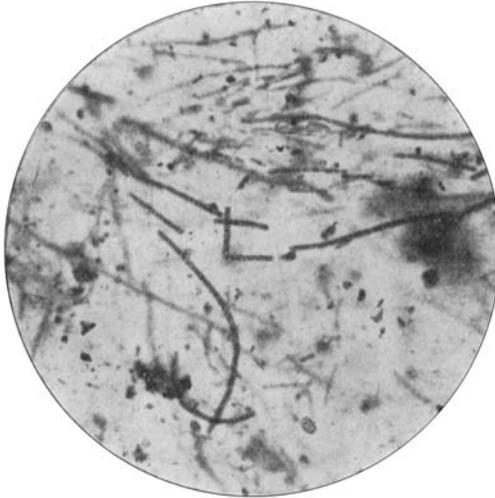


Fig. 3. (250 fache Vergrößerung.)

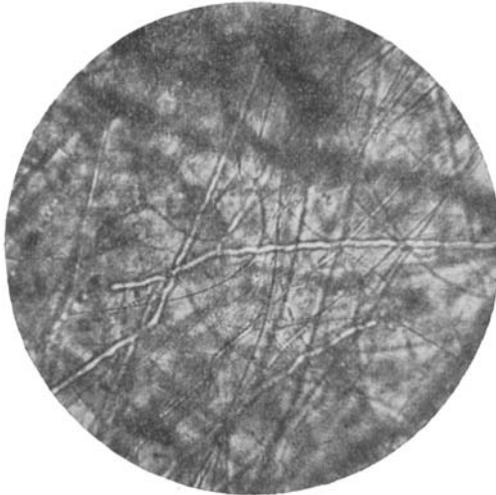


Fig. 4. (500 fache Vergrößerung.)

verschiedenen Körper. Außer den stark gewundenen feinen Fäden konnten bisweilen noch andere vereinzelte, äußerst merkwürdige Gebilde in dem Sublimationsprodukt unterschieden werden.

¹ Vgl. Fig. 1. Die Mikrophotogramme wurden von Herrn Dipl.-Ing. A. LESMÜLLER aufgenommen, welchem wir hierfür bestens danken.

So waren lange Fäden zu beobachten, in welche Kügelchen perlenschnurartig eingeschmolzen schienen. Andere Fäden, die sich auch bei starker Vergrößerung als einzelne Linien darstellten, zeigten sich durch schlingenähnliche, ovale Gebilde unterbrochen; an gewissen Stellen schien sich dann der Faden in zwei Hälften zu teilen, die sich wieder vereinigten. Ferner waren Formen zu sehen, die aus zwei vollkommen parallelaufenden, stark gewundenen Fäden gebildet waren und die pflanzlichen Gebilden sehr ähnlich sahen. Dieser Eindruck wurde noch vermehrt dadurch, daß bei stärkerer Vergrößerung der für Pflanzenzellen charakteristische „optische Querschnitt“ sichtbar gemacht wurde. Es lagen in diesem Falle wohl schlauchähnliche Bildungen vor.

Besonders charakteristisch war ein watteähnliches, flockiges Sublimat, das sich bei einem der Versuche an der Vorderwand eines der Schiffchen vorfand.¹

Es bestand in der Hauptsache aus sehr langen, ungemein dünnen Fäden; daneben waren auch die beschriebenen perlenschnurähnlichen und die schlauchartigen Gebilde vertreten. Einige dieser Schläuche stießen rechtwinklig zusammen und bildeten so T-förmige Verzweigungen, welche denen von Pilzmyzelien täuschend ähnlich sahen.

Auch die Sublimationsprodukte an den Innenwandungen der Porzellanröhren wurden einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Die erste der verwendeten Röhren besaß eine verhältnismäßig leicht schmelzbare Innenglasur, was zur Folge hatte, daß die Sublimat, soweit das Rohr der Ofenhitze ausgesetzt war, mit derselben zu einer glänzend schwarzen, nach den Enden hin matter werdenden dünnen, glasartigen Schicht, die sich stellenweise abblättern liefs, verschmolzen.

An den beiden Enden der Erhitzungszone war die Röhre auf eine Länge von 4—5 cm von einem zarten, weißen Sublimat bekleidet, das einen bläulichen Hauch besaß.

Dieses Sublimationsprodukt zeigte unter dem Mikroskop das charakteristische Aussehen des Siliciumnitrids und entwickelte, mit Ätzkali geschmolzen, Ammoniak.

Die übrigen nicht der Ofenhitze ausgesetzt gewesenen Teile der Röhre waren von einem Sublimat überzogen, das gegen die Rohrenden hin immer zarter wurde, und in dieser feinsten Verteilung von hellbrauner, in dichteren Schichten schwarzbrauner

¹ Vgl. Figg. 3 und 4.

Farbe war. Dasselbe zeigte sich unter dem Mikroskop aus einem Gemenge von amorphen, undurchsichtigen und von gelb durchscheinenden Flocken bestehend. Unter dem Mikroskop konnte mit verdünnter Natronlauge deutlich eine Gasentwicklung wahrgenommen werden, was auf Silicium hinzudeuten schien. Beim Erwärmen mit Ätzkali löste sich das Sublimat von dem Rohre ab; es blieben zarte Häutchen zurück, die sich in Kalilauge nicht lösten, aber heller gefärbt waren. Aufser Silicium schien das Sublimat also noch einen anderen Körper zu enthalten.

Bei der systematischen Prüfung einer zweiten Röhre, die viele Versuche überstanden hatte, konnte folgendes ermittelt werden: Die Porzellanplättchen, auf welchen die Schiffchen standen, waren an der Oberseite von einer dünnen, weissen Schicht überzogen, die sich mit dem Messer abschaben liess. Unter dem Mikroskop erwies sie sich aus den für Siliciumnitrid charakteristischen weissen, amorphen, undurchsichtigen Flocken zusammengesetzt, die vereinzelt, stark glänzende Siliciumkryställchen enthielten.

Die Unterseite der Porzellanplättchen war von einem äusserst dünnen, rauchgrauen Sublimat überkleidet; es bestand ebenfalls aus Siliciumnitrid, das jedoch viel stärker von Siliciumkryställchen durchsetzt war als das an der Oberseite.

Das Porzellanplättchen, welches der Eintrittsstelle des Stickstoffs zunächst lag, zeigte an dem derselben zugewandten Ende ein weisses Sublimat, das an einigen Stellen bläulich gefärbt war.

Dasselbe setzte sich aus drei Bestandteilen zusammen:

1. Aus amorphen, gelbdurchscheinenden Flocken.
2. Aus amorphen, weissen, undurchsichtigen Flocken von Siliciumnitrid.
3. Aus der schon oben beschriebenen Substanz, die aus wirt durcheinander laufenden Fäden gebildet schien, von denen wieder einige dicker waren und ein Lumen zeigten, ähnlich schlauchartigen Gebilden.

Die Wandungen des Porzellanrohres waren von einer dünnen, weissen Schicht überzogen. Wo dieselbe an der Rohrwandung anlag, war sie mit ihr zu einem schwarzen Glase verschmolzen, das sich abblättern liess. Darüber folgte eine Schicht von rein weissem, amorphem Nitrid, das von schwärzlichen Kryställchen durchsetzt war.

Zu oberst lag eine sammetartige, äusserst dünne, weisse Schicht, deren Farbe einen Stich ins bräunliche besafs.

Sie erwies sich aus Siliciumnitrid bestehend, das ausserdem

noch teils gerade, teils gekrümmte lange Nadeln enthielt, von denen einzelne punktförmige Verdickungen besaßen. Stellenweise war auch eine Art Netzwerk aus gekrümmten Fäden zu sehen, die an den Kreuzungspunkten zu durchsichtigen Knötchen verschmolzen erschienen.¹

An dem Ende der Erhitzungsstrecke, das auf die Austrittsstelle des Stickstoffs zu lag, fand sich eine ringförmige Zone, die außer Siliciumnitrid noch verhältnismäßig kurze, gerade oder doch nur ganz wenig gekrümmte, dicke Stäbchen aufwies.

Da an den das Silicium enthaltenden Schiffchen niemals ein stickstoffhaltiges Sublimat beobachtet werden konnte, ist es wahrscheinlich, daß die verhältnismäßig beträchtlichen Mengen von Siliciumnitrid, die sich im Rohre als Sublimat abgesetzt fanden, sich nicht als solches verflüchtigt hatten, sondern durch Einwirkung des Stickstoffs auf primär vorhandenen Siliciumdampf entstanden waren. Diese Vermutung findet darin eine Stütze, daß bei der oben mitgeteilten Untersuchung des ersten Porzellanrohres, das nur kurze Zeit verwendet worden war, tatsächlich ein Sublimat von elementarem Silicium festgestellt werden konnte. Wie MOISSAN² anlässlich seiner Arbeiten über Ferrosilicium nachgewiesen hat, besitzt das Silicium schon bei 1200° eine wahrnehmbare Dampftension.

Die Mengen von elementarem Silicium, die sich bei 7stündigem Erhitzen von Silicium im Stickstoffstrom von 1300—1400° verflüchtigt hatten, ließen sich, wie folgt, durch Rechnung ermitteln:

Aus der Tabelle (S. 79) geht hervor, daß das angewandte Silicium eine tatsächliche Gewichtszunahme von 58.54% erfahren hatte, während sich aus der Analyse des erhaltenen Körpers (vgl. S. 84) eine solche von 65.70% berechnet. Aus der Differenz der tatsächlichen und der berechneten Gewichtszunahme findet man unter Benutzung der Analyse des Endproduktes, daß 4.19%, also rund 4% des angewandten Siliciums sich verflüchtigt hatten, ein Wert, der, obwohl hoch erscheinend, doch mit der Stärke der beobachteten Sublimate im Einklang steht.

Reinigung der Silicium-Stickstoffverbindungen.

Die Silicium-Stickstoffverbindungen enthalten von der Darstellung her fast immer noch unverändertes Silicium. Nach dem Vorgang

¹ Vgl. Fig. 2.

² *Compt. rend.* 121, 538 ff.

von P. SCHÜTZENBERGER und A. COLSON¹ wurde zur Entfernung desselben zunächst Ätzkalilösung angewandt. In einer Platinschale wurde so lange mit wässriger Kalilauge erhitzt, bis keine Gasbläschen mehr zu beobachten waren, was oft erst nach mehrstündigem Erhitzen der Fall war. Das dabei verdampfende Wasser wurde ständig wieder ersetzt, um eine zu starke Konzentration der Ätzkalilösung zu verhüten. Dabei entwichen neben Wasserstoff häufig stechend riechende, die Schleimhäute heftig reizende Gase.

Die Entfernung der Kieselsäure geschieht hierauf nach SCHÜTZENBERGER und COLSON durch Behandlung mit wässriger Flußsäure. Die Arbeiten der genannten Autoren lassen genauere Angaben über die Konzentration der angewandten Flußsäure, Einwirkungsdauer derselben usw. vermissen.

Meist wurde bei der Reinigung der Nitride konzentrierte Flußsäure angewandt, seltener, um eine allzu starke Zersetzung zu vermeiden, verdünntere Flußsäure. In allen Fällen wurde die Substanz mindestens 1—2 Tage mit der Säure stehen gelassen.

Wie später (s. Analysen) gezeigt werden wird, gelingt es auf diese Weise nur äußerst selten, von Kieselsäure freie Produkte zu erhalten, da die einmal auf irgendeine Weise entstandene Kieselsäure aus derartigen Körpern nur sehr schwierig, wenn überhaupt, zu entfernen ist. Es war daher allem Anschein nach ein sehr glücklicher Zufall, wenn SCHÜTZENBERGER und COLSON ohne Berücksichtigung dieser Verhältnisse die richtige Formel Si_2N_3 (für das Siliciumsesquinitrid) aufstellen konnten.

Um die durch Zersetzung der Nitride entstandenen Fluorammonium und Kieselfluorammonium enthaltenden Sublimationsprodukte bequem bestimmen und auffangen zu können, wurde bei den ersten Versuchen die Flußsäure durch Eindampfen auf dem Wasserbad vertrieben und hierauf im Trockenschrank bei 105° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Durch vorsichtiges stärkeres Erhitzen mit einem Bunsenbrenner wurden die Sublimationsprodukte entfernt und konnten auf einem darübergedeckten Uhrglase aufgefangen werden. Das Erhitzen wurde bis zur Konstanz fortgesetzt; die Differenz der beiden Wägungen ergab die Menge der Sublimationsprodukte. Dann folgte, um Eisenoxyd zu entfernen, ein Auswaschen mit heißer Salzsäure.

Nach diesem Verfahren erschien eine nachträgliche Oxydation

¹ *Compt. rend.* 92 b (1881), 1503 ff.

der Nitride nicht ganz auferhalb der Möglichkeit gelegen. Aus diesem Grunde wurde späterhin zunächst das Nitrid abfiltriert und die event. Bestimmung der Zersetzungsprodukte, in analoger Weise wie oben im Filtrat, vorgenommen. Ein nachträgliches Auswaschen mit Salzsäure erschien dann nicht mehr erforderlich.

Ein noch nicht mit Reagentien behandeltes Produkt, das nach der Analyse aufer dem Nitrid Si_3N_4 nur ca. 4% Kieselsäure, jedoch kein freies Silicium oder doch nur ganz geringe Mengen davon enthielt, wies nach der Behandlung mit Kalilauge und Flusssäure in der geschilderten Weise einen Kieselsäuregehalt von zirka 9% auf.

Durch das Erhitzen mit Ätzkalilösung scheint also unter Umständen eine teilweise Zersetzung der Nitride stattzufinden.

Die Befreiung der Silicium-Stickstoffverbindungen von überschüssigem freien Silicium läßt sich auch durch Behandeln mit einem Salpeter-Flusssäuregemisch vornehmen, das elementares Silicium mit lebhafter Reaktion löst. Wie jedoch später gezeigt werden wird, erfährt das Sesquinitrid Si_2N_3 dadurch eine vollständige Zersetzung, indem unter Stickstoffabspaltung das stickstoffärmere Silicyan, SiN sich bildet. Das eigentliche Siliciumnitrid Si_3N_4 wird dagegen durch das Salpeter-Flusssäuregemisch nicht verändert.

Bei Gegenwart von viel freiem Silicium, wie das bei der Darstellung des Siliciumsesquinitrids der Fall ist (vgl. S. 72), tritt mit Salpeter-Flusssäure eine stürmische Reaktion ein; sie läßt sich mäßigen, indem man die Salpetersäure aus einem Tropftrichter langsam zutropfen läßt und durch ständiges Schütteln der Platinschale für einen gleichmäßigen Verlauf der Reaktion sorgt; event. empfiehlt sich Kühlen durch Einstellen in kaltes Wasser.

An die Behandlung mit Flusssäure-Salpetersäure kann sich eine nochmalige Reinigung mit Flusssäure allein anschließen. Ein vorheriges Abfiltrieren des Nitrids ist in diesem Falle nicht notwendig. Man erwärmt auf dem Wasserbade, wobei zunächst hauptsächlich nitrose Gase fortgehen. Wenn nur mehr Flusssäuredämpfe entweichen, beendet man das Erwärmen und gibt noch konzentrierte reine Säure zu.

Aus den mitgeteilten Beobachtungen geht hervor, daß die Art der Reinigung der Produkte für deren Zusammensetzung sehr wesentlich ist. Es erwies sich deshalb als notwendig, bei jeder einzelnen der später mitgeteilten Analysen genau anzugeben, in welcher Weise die betreffenden Körper gereinigt worden waren.

Die Analyse der Silicium-Stickstoffverbindungen.

Bestimmung des Siliciums.

Die Aufschließung der Nitride erfolgte wie bei der Silicat-analyse durch Schmelzen der Substanz mit Kalium-Natrium-Carbonat in einem Platintiegel.

Das zum Aufschließen verwendete Kalium-Natrium-Carbonat wurde vorher in einem kleinen Platintiegel entwässert, um eine allzu lebhafte Gasentwicklung bei der Aufschließung zu vermeiden. Hierauf wurde zu der aufzuschließenden Substanz ein kompaktes Stück der erhaltenen Schmelze gegeben, etwa die 10fache Gewichtsmenge, und zunächst vorsichtig auf dem Bunsenbrenner und schließlich event. auf dem Gebläse bis zur Erzielung einer klaren Schmelze erhitzt. Wegen der starken Gasentwicklung ist es nötig, den Tiegel während der Aufschließung sorgfältig bedeckt zu halten.

Die erkaltete Schmelze wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und die abgeschiedene Kieselsäure nach TREADWELL, *Analyt. Chemie II* (1907), 370 ff zur Wägung gebracht und rektifiziert.

Bestimmung des Stickstoffs.

Eine zuverlässige Bestimmung des Stickstoffs in den Silicium-nitriden ausfindig zu machen, erwies sich als mit einigen Schwierigkeiten verbunden.

Es kamen hauptsächlich drei Möglichkeiten der Zersetzung der Nitride zur Prüfung auf ihre Brauchbarkeit für quantitative Zwecke in Betracht:

1. Zersetzung durch Schmelzen mit Ätzkali.
2. Zersetzung durch Erhitzen mit Oxydationsmitteln nach Art der DUMASSCHEN Methode.
3. Zersetzung durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von Oxydationsmitteln nach Art der KJELDAHLSCHEN Methode.

1.

Während die neben Silicium und Stickstoff noch Wasserstoff enthaltenden Verbindungen beim Erhitzen mit Ätzkalilösungen ihren gesamten Stickstoff leicht in Form von Ammoniak abgeben, geschieht dies bei den durch direkte Synthese erhaltenen nur aus Silicium und Stickstoff bestehenden Nitriden erst durch eine pyrogene Reaktion. Es ist dies ein auffallender Unterschied von den aus

Chlorsilicium als Ausgangsmaterial dargestellten wasserstoffhaltigen Körpern, auf den schon SCHÜTZENBERGER und COLSON¹ aufmerksam machten.

Mit einer Abnahme des Gehaltes an Wasserstoff scheint eine Zunahme der Beständigkeit gegen Hydroxylionen Hand in Hand zu gehen. Das Siliciumtetramid und das Diimid werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser zersetzt. Das Silicium ist gegen Wasser beständig, wird dagegen von kochender Kalilauge leicht zerlegt.

Weil die Nitride ihren Stickstoff erst beim Schmelzen als Ammoniak abgeben, läßt sich die Vermutung aussprechen, daß sie denselben nicht in Ammoniakbindung enthalten.

Die Zersetzung der Nitride durch schmelzendes Ätzkali — diese Methode kommt natürlich nur für reine Siliciumstickstoffverbindungen, die also keinen Kohlenstoff enthalten, in Betracht — erfolgte in dem von MUTHMANN, WEISS und RIEDELBAUCH² angegebenen Apparat, den sie zur Bestimmung des Stickstoffs in den Nitriden von Vanadin, Niob und Tantal verwandten.

Das abgewogene Nitrid wurde zusammen mit einem Stück reinen Stangenätzkalis in Stanniol eingehüllt und in ein eisernes Zersetzungsrohr gebracht, das ungefähr in der Mitte eine leichte Knickung hatte, in der sich das geschmolzene Ätzkali ansammeln sollte, um nicht mit der dahinterliegenden 50 cm langen Schicht von Kupferoxyd in Berührung zu kommen. Dieses eiserne Zersetzungsrohr lag so auf einem Verbrennungsofen, daß seine beiden Enden $\frac{1}{4}$ m darüber hinausragten.

Der Stickstoff wurde in einem Azotometer aufgefangen. Als Absperrflüssigkeit diente fast immer 28.6% ige reine Ätzkalilösung.

Die Zersetzung wurde in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen. Die Kohlensäure wurde aus einem größeren THIELESchen Apparat entnommen. Ogleich die Luft aus demselben vor der Benutzung durch einen flotten CO₂-Strom aus einem KIPPSchen Apparat zum größten Teil verdrängt wurde, war die entwickelte Kohlensäure auch nach wiederholter Benutzung des THIELESchen Apparates nie vollständig luftfrei. Nach ein- und sogar zweistündigem Durchleiten der Kohlensäure blieben im Eudiometer immer noch, wenn auch sehr geringe Luftmengen unabsorbiert, die jedoch bei der Ablesung berücksichtigt wurden.

¹ *Compt. rend.* 92 b (1881), 1508 g.

² *Lieb. Ann.* 355, 97 b u. folg.

Nachdem so die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden war, wurde zunächst das Kupferoxyd erhitzt und die Erhitzung dann allmählich auf die Substanz ausgedehnt. Die Zersetzung verlief rasch, sie war meist in etwa 10 Minuten vollendet. Das entwickelte Gas wurde in jedem Falle einer vollständigen Gasanalyse unterzogen. Bei zwei auf diese Weise ausgeführten Stickstoffbestimmungen enthielt dasselbe ca. 8—10% CO und ca. 26 bzw. 31% H, also 34 bzw. 41% Verunreinigungen.

Um die beträchtlichen Beimengungen von Wasserstoff, die vermutlich aus dem mit dem Ätzkali reagierenden Stanniol herrührten, zu vermeiden, wurden Schiffchen aus getriebenem Nickel angewandt, in welche die Substanz neben einer Stange Ätzkali gebracht wurde. Die Maßregel hatte nur in wenigen Fällen die gewünschte Wirkung. Die Vermutung, daß der Wasserstoff aus dem Stanniol durch das Kaliumhydroxyd entwickelt werde, bestätigte sich nicht, es zeigte sich vielmehr, daß derselbe aus dem im Ätzkali immer enthaltenen Wasser herrührte, dessen Dampf an den Wänden des glühenden Eisenrohres zersetzt wurde. Als in einem Falle etwas feuchtes Ätzkali angewendet wurde, enthielt das entwickelte Gasgemenge ca. 69% H!

Auffallend war der trotz der verhältnismäßig niederen Temperatur (Dunkelrotglut) immer zu konstatierende Gehalt an Kohlenoxyd, das jedenfalls durch Reduktion des Kohlendioxyds am Eisenrohr gebildet wurde. Derselbe schwankte zwischen 1.5 und 10%.

Die auf diese Weise erhaltenen Werte für Stickstoff stimmten in einigen Fällen befriedigend überein; andere in gleicher Weise ausgeführte Bestimmungen gaben jedoch keine genügende Übereinstimmung. Der beträchtliche Gehalt von beigemengtem Wasserstoff und Kohlenoxyd übte auf die Genauigkeit der Bestimmungen einen ungünstigen Einfluß aus.

Ferner erwies sich die nach jedesmaliger Benutzung nötige Reinigung und Neubeschickung der eisernen Röhre als sehr lästig.

Die genannten Übelstände ließen diese Art der Stickstoffbestimmung nicht als eine allen Anforderungen genügende erscheinen. Deshalb wurde sie verlassen, insbesondere auch im Hinblick darauf, daß die Bildung von cyansaurem Kali nicht ganz ausgeschlossen erschien.¹

¹ Vgl. DEVILLE und WÖHLER, *Lieb. Ann.* 104 (1857), 256.

2.

P. SCHÜTZENBERGER und A. COLSON,¹ die als erste eine Analyse des Siliciumnitrids ausführten, wandten zur Stickstoffbestimmung ein Gemisch von Bleichromat und Bleioxyd an. Diese Autoren erwähnen außerdem nur, daß sie die Volumenmethode von DUMAS angewandt hätten; weitere Angaben finden sich bei ihnen nicht.

Wir versuchten zunächst die Stickstoffbestimmung in dieser Weise auszuführen unter Verwendung eines Rohres aus schwer schmelzbarem böhmischen Glase. Die zur Luftverdrängung dienende Kohlensäure wurde in der oben angegebenen Weise entwickelt. Hinter dem die Substanz und das Oxydationsgemisch enthaltenden Schiffchen waren zwei reduzierte Kupferstopfen eingeschaltet, um event. gebildete nitrose Gase zu reduzieren.

Es zeigte sich, daß die Gasentwicklung nur sehr langsam vor sich ging und trotz mehrfacher Wiederholung des Versuches gelang es keine einzige Bestimmung in dieser Weise zu Ende zu führen, da infolge der notwendigen starken und anhaltenden Erhitzung das Glasrohr so weich wurde, daß es durch den im Innern herrschenden Gasdruck aufgeblasen wurde.

Um diesem Übelstande abzuhelpen, wurde das Glasrohr durch ein innen glasiertes Porzellanrohr ersetzt und dasselbe, um eine raschere Zersetzung der Substanz zu erreichen, mit direkter Flamme erhitzt. Trotzdem ging die Gasentwicklung nur äußerst langsam vor sich. So war z. B. bei einer Bestimmung die Stickstoffentwicklung erst in 4 Stunden beendet und dann wurden noch über 10% Stickstoff zu wenig gefunden.

Ein Versuch, statt des Bleichromat-Bleioxydgemisches Kaliumdichromat anzuwenden, führte zu keinem befriedigenden Ergebnis. Es entstand wohl ein grüngefärbter Körper der Chromstufe, aber die Stickstoffentwicklung ging noch träger vor sich; bei einer Bestimmung wurden in 5 $\frac{1}{2}$ Stunden nur 6 ccm Stickstoff entwickelt, die Hälfte der theoretisch zu erwartenden Menge.

Schließlich wurde versucht, durch Erhöhung der Temperatur eine raschere und vollständigere Zersetzung der Substanz herbeizuführen. Zu dem Zweck wurde die Porzellanröhre in dem HERÄUSCHEN Platinfolienofen erhitzt. Außerdem wurde ein LE CHATELIER'SCHES Thermoelement mit eingebaut, das die Zersetzungstemperaturen zu bestimmen gestattete.

¹ *Compt. rend.* 92 b (1881), 1508 ff.

Bei Anwendung eines Gemisches von 1 Tl. Bleichromat und 1 Tl. Bleioxyd wurde der Beginn der Zersetzung bei einer zwischen 700 und 800° liegenden Temperatur beobachtet. Sie verlief bei dieser Temperatur verhältnismäßig langsam; es wurde deshalb die Hitze allmählich auf 1000° gesteigert. In etwa 1 Stunde war dann die Zersetzung beendet, nicht aber die Gasentwicklung, da durch Dissoziation des Kohlendioxyds ständig kleine Mengen von Kohlenoxyd gebildet wurden (während der ca. 1 Stunde beanspruchenden Bestimmung etwa 1—2 ccm.)

Durch Anwendung eines Gemenges von 1 Tl. Bleichromat, 1 Tl. Bleisuperoxyd und 1 Tl. Bleioxyd gelang es, den Beginn der Reaktion auf 500—600° herabzusetzen; es wurde aber auch hier schließlich bis 1000° erhitzt, um eine vollkommene Zersetzung sicher zu erreichen.

Obwohl zwei Kupferstopfen angewendet wurden, enthielt das entwickelte Gas bei Verwendung von Bleisuperoxyd in einigen Fällen Sauerstoff beigemischt (in einem Fall ca. 18%). CO war dann nicht vorhanden, während es sonst fast stets gefunden wurde.

Durch die erreichte hohe Temperatur schmolz das Oxydationsgemisch zu einer homogenen schwarzen Masse, während es in den gewöhnlichen Verbrennungsöfen, wie sie für die Elementaranalyse verwendet werden, nur zusammenfrittete, ein Umstand, der wohl zum Teil an den zu niederen Resultaten Schuld hatte.

Durch die mit der Zersetzung verbundene heftige Gasentwicklung kam es vor, daß etwas von dem Oxydationsgemisch über den Rand der Schiffchen hinausspritzte und ein Ankleben derselben an die Glasur der Porzellanröhre eintrat. Um das zu verhüten, wurde sofort nach beendigter Zersetzung das noch glühende Schiffchen mittels eines eisernen Hakens herausgeholt.

Ferner erwies es sich als günstig, die Substanz mit dem Oxydationsgemisch innig zu vermengen; sie wurde damit staubfein in einer Achatreibschale verrieben, das Gemenge in ein Porzellanschiffchen gebracht, die Achatschale mit einer kleineren Menge des Oxydationsgemisches nachgespült und dasselbe als Decke auf den Schiffcheninhalt gegeben.

Die so ausgeführten Bestimmungen ergaben durchweg befriedigende Resultate.

3.

Es lag nahe, zu versuchen, ob die für die allermeisten organischen Körper ebenso einfache als exakte Methode der Stickstoff-

bestimmung nach KJELDAHL sich nicht für die Stickstoffbestimmung in den Siliciumnitriden mit Vorteil in Anwendung bringen liefse.

a) Das Nitrid wurde mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Zugabe von etwas Kaliumsulfat und Kupferoxyd je 3 Stunden in einem Kjeldahlkölbchen zum gelinden Sieden erhitzt und hierauf das gebildete Ammoniak nach Zersetzung mit Ätzkalilösung in $\frac{1}{2}$ -norm. H_2SO_4 aufgefangen und mit $\frac{1}{4}$ -norm. NH_3 zurücktitriert.

0.1091 g eines 29.30% N enthaltenden Produktes, das aus mit SiO_2 verunreinigten Silococyan, SiN (s. S. 77) bestand, lieferten 0.0142 g NH_3 entsprechend 10.73% N.

0.0520 g eines ungereinigten Siliciumnitrids mit 37.43 % N gaben 0.00996 NH_3 entsprechend 15.77% N.

b) Es wurde versucht, ob durch längere Erhitzungsdauer und Anwendung rauchender Schwefelsäure sich vielleicht eine vollständigere Ersetzung erreichen liefse; bei sonst gleichen Versuchsbedingungen wie oben wurde die Erhitzungsdauer auf die doppelte Zeit, also 6 Stunden, ausgedehnt. Aus 0.2163 g des silococyanhaltigen Körpers mit 29.30% N entstanden 0.0345 g NH_2 entsprechend 13.12% N.

0.3038 g des ungereinigten Nitrids mit 37.43% N bildeten 0.0632 g NH_3 entsprechend 17.13% N.

Demnach wurde trotz der stärkeren Säure und der längeren Erhitzungsdauer die Zersetzung der Substanz verhältnismäßig wenig gesteigert. Noch nicht die Hälfte des in den beiden Körpern enthaltenen Stickstoffs wurde in Ammoniak übergeführt, so daß diese Methode für diese Zwecke als unbrauchbar bezeichnet werden muß.

Analysen.

Die Analysen erfolgten in der in dem vorstehenden Abschnitt ausführlich beschriebenen Weise; die Bestimmung des Siliciums durch Schmelzen mit $KNaCO_3$, die des Stickstoffs meist durch Oxydation mittels eines Gemisches von PbO und $PbCrO_4$ bzw. PbO , PbO_2 und $PbCrO_4$.

A. Das Siliciumsesequinitrid, Si_3N_2 .

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Siliciumsesequinitrids diente ein, wie früher angeführt, selbst hergestelltes und gereinigtes, aus Aluminium krystallisiertes Silicium von folgender Zusammensetzung (Mittel aus 3 Analysen):

Si	98.52%
Fe	0.37 „
Cu	0.12 „
SiO ₂	0.72 „
	<hr/>
	99.73%

Dasselbe wurde aufs feinste pulverisiert angewandt. Über dieses Silicium wurde in dem vorbeschriebenen Apparat unter allmählichem Erwärmen ein Strom reinen Stickstoffs geleitet, wobei zum Schlufs die Temperatur im Verlaufe einer Stunde von 1300° auf 1400° erhöht wurde.

1. Produkt:

Das graue, noch freies Si enthaltende Rohprodukt wurde zur Entfernung desselben solange mit KOH-Lösung in einer Platinschale erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war; es war dies nach ca. 10 stündigem Erhitzen der Fall. Hierauf wurde abfiltriert und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser ausgewaschen. Der Rückstand wurde zur Konstanz getrocknet und gewogen. Zur Entfernung der verunreinigenden Kieselsäure erfolgte darauf eine Behandlung mit Flufssäure. Es wurde mit 10 g konzentrierter Flufssäure, die mit etwas Wasser verdünnt worden war, um eine allzu starke Zersetzung des Nitrids zu verhüten, längere Zeit stehen gelassen und die HF darauf durch Eindampfen auf dem Wasserbade entfernt. Durch vorsichtiges, etwas stärkeres Erwärmen wurden hierauf die durch Einwirkung der Flufssäure auf das Sesquinitrid entstandenen Zersetzungsprodukte aus der Substanz heraussublimiert. Es wurde dies bis zur Gewichtskonstanz wiederholt. Zum Schlusse erfolgte noch ein Erwärmen und Auswaschen mit Salzsäure, hauptsächlich zur Entfernung des Eisenoxyds.

4.1051 g des äufserlich dunkelgrauer Zigarrenasche gleichenden Rohproduktes hinterliefsen z. B. nach Behandlung mit KOH-Lösung 1.8083 g Rückstand entsprechend 44.05%.

Das Rohprodukt bestand also über die Hälfte aus unverändertem Silicium. Nach Behandlung mit HF blieb ein Rückstand von 1.1865 g, der einer Ausbeute von 28.90% des Rohproduktes entspricht.

Nach der folgenden Analyse enthielt dasselbe noch 19.84% SiO₂ als Verunreinigung, wodurch sich die Ausbeute, auf reines Sesquinitrid berechnet, auf 23.17% reduziert.

Si - Bestimmung:

Substanz: 0.1965 g	Rektif. SiO ₂ : 0.2342	entspr. 55.94 % Si
„ 0.2522 g	„ SiO ₂ : 0.2994	„ 55.72 „ Si
		Mittel: 55.83 % Si

N - Bestimmung:

	I	II	III
Substanz	0.0750 g	0.0801 g	0.0739 g
Entw. Gas	24.5 ccm	25.1 ccm	25.3 ccm
CO	1.3 „	0.8 „	1.4 „
N	23.2 ccm 21° C	24.3 ccm 19° C	23.9 ccm 18° C
Barometerstand	716 mm 22° C	715.5 mm 21° C	719.5 mm 21° C
red. Barometerstand	697.5 mm	701 mm	706 mm
% N	(20 % ige KOH) ¹ 32.96	(28.6 % ige KOH) 32.71	(28.6 % ige KOH) 35.24

Mittel: 33.64 % N

Aus diesen Analysen geht hervor, daß das untersuchte Nitrid trotz andauernder Behandlung mit Flußsäure noch Sauerstoff enthält, wie schon oben unter „Reinigung der Nitride“ angeführt.

Der analysierte Körper bestand also aus:

Si 55.83 %
N 33.64 „
O 10.53 „ (aus der Differenz)
100.00 %

Aus diesen Daten läßt sich keine einfache Formel für den Si, N und O enthaltenden Körper errechnen (Si, N und O stehen dabei im Verhältnis Si : N : O = 2.998 : 3.649 : 1).

Bei einer einzigen der im folgenden angeführten Analysen führte der Prozentgehalt an Si, N und O auf ein einfaches rationales Verhältnis; bei allen anderen jedoch konnte ein solches nicht beobachtet werden. Außerdem war der Sauerstoffgehalt bei den verschiedenen Produkten ein wechselnder. In dem genannten einzigen Falle dürfte es sich demnach um ein Spiel des Zufalles handeln.

Daraus ergibt sich, daß der Sauerstoff in Form von SiO₂ in den Nitriden vorhanden war.

Aus dem Prozentgehalt an O (a) berechnet sich das an O gebundene Si in Prozent zu:

¹ Bei sämtlichen folgenden Versuchen wurde das Gas über 28%iger Kalilauge gemessen.

$$x = \frac{28.3}{32} a.$$

Im obigen Falle ergibt sich für $x = 9.31$; danach enthielt die Substanz:

Si	46.52 %
N	33.64 „
SiO ₂	19.84 „
	100.00 %

Die Zusammensetzung des Nitrids berechnet sich hiernach zu:

58.03 % Si	Theorie für Si ₂ N ₃ :	57.39 % Si
41.97 „ N		42.61 „ N

Das atomistische Verhältnis von Si und N ergibt sich aus diesen Prozentzahlen als 2 : 2.92.

2. Produkt.

Es wurde versucht, den SiO₂-Gehalt der obigen Substanz zu vermindern und zu diesem Zwecke der Rest derselben (ca. 0.5 g) mit 10 ccm konzentrierter HF 1½ Tage stehen gelassen, hierauf mit Wasser verdünnt, von der HF durch einen Kautschuktrichter abfiltriert und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen.

Wie aus der folgenden Analyse hervorgeht, gelang es auf diese Weise nicht, die Kieselsäure vollständig zu entfernen. Der SiO₂-Gehalt blieb im Gegenteil verhältnismäßig hoch, ein Beweis, wie hartnäckig von diesen Körpern (es wurde dies auch vom kristallisierten Element Si beobachtet) SiO₂ festgehalten wird.

Si-Bestimmung:

Substanz: 0.1276 g Rektif. SiO₂: 0.1562 g entspr. 57.45 % Si.

N-Bestimmung:

	I	II
Substanz	0.0899 g	0.0923 g
Entw. Gas	40.9 ccm	30.8 ccm
O	11.1 „	—
Reiner N	29.8 ccm N 23½° C	30.8 ccm N 20° C
Barometerstand	722.5 mm 20½° C	719.5 mm 21° C
red. Barometerstand	704.5 „	704.5 „
% N	35.37	36.04

Mittel: 35.70 % N¹

¹ Ein Wert 33.31 % N wurde nicht zur Berechnung des Mittelwertes herangezogen.

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung dieses Körpers:

Si 57.45 %	bzw.	Si 51.39 %
N 35.70 „		N 35.70 „
O 6.85 „		SiO ₂ 12.91 „
100.00 %		100.00 %

Das prozentige Verhältnis von Si und N in dem Nitrid berechnet sich daraus zu:

Si 59.01 %
N 40.99 „

Das atomistische Verhältnis Si : N ist demnach: 2 : 2.81.

Der Umstand, daß die Substanz durch die nochmalige Behandlung mit konzentrierter HF eine Abnahme des Prozentgehaltes an N erfuhr, läßt sich in folgender Weise erklären:

Wie aus den oben mitgeteilten Analysen des 1. Produktes hervorgeht, enthielt dasselbe 0.64 % Si mehr als der Theorie für das einen Bestandteil desselben bildende Sesquinitrid entspricht. Ein Gehalt an elementarem Si verriet sich schon durch die grauliche Färbung der Substanz. Trotz 10 Stunden langen Erwärmens mit KOH-Lösung konnte dasselbe also nicht vollständig entfernt werden. Durch eine nochmalige Behandlung dieser Substanz mit konzentrierter HF, durch welche elementares Si nicht, das Nitrid aber merklich zersetzt wird, mußte der Prozentgehalt an Silicium notwendig eine Erhöhung erfahren.

3. Produkt.

Darstellungsweise und Reinigung waren dieselben wie bei Produkt 1.

Si-Bestimmung:

Substanz: 0.0838 g Rektif. SiO₂: 0.1018 g entspr. 57.01 % Si.

N-Bestimmung: (mittels KOH und Oxydation des NH₃).

	I	II
Substanz	0.0484 g	0.0421 g
Entw. Gasmenge	61.7 ccm ^{b/23° C}	18.6 ccm ^{b/22° C}
CO	1.2 ccm	1.1 „
H	41.3 „	0.7 „
Reiner N	19.2 ccm ^{b/23° C}	16.8 ccm ^{b/22° C}
Barometerstand	719 mm ^{b/20° C}	719 mm ^{b/20° C}
red. Barometerstand	701 ¹ / ₂ mm	702 ¹ / ₂ mm
% N	42.22	42.68

Mittel: 42.45 % N

Das Ergebnis dieser Analyse:

57.01% Si kommt der Theorie:	57.39% Si
42.45 .. N	42.61 .. N
99.46%	100.00%

sehr nahe. Das Verhältnis von Si und N berechnet sich zu 2:3.01, entspricht also der Formel des Sesquinitrids sehr genau.

Auffällig mußte es erscheinen, daß dieses Produkt anscheinend vollständig frei von SiO_2 war, trotzdem es ganz analog wie die anderen behandelt worden war. Es gelang sonst nie, kieselsäurefreie Produkte zu erhalten.

B. Das Silicocyan, SiN.

Das zur Darstellung des Silicocyans verwandte Silicium war dasselbe, das zur Darstellung des Siliciums Sesquinitrids gedient hatte. Auch wurde das Rohprodukt in gleicher Weise durch Erhitzen des fein gepulverten Materiales in einer Stickstoffatmosphäre bis zu einer Endtemperatur von 1400° erhalten, die von 1300° im Verlaufe einer Stunde erreicht wurde.

1. Produkt.

Der Gedanke lag nahe, einen Versuch zu machen, das freie Silicium durch ein Gemisch von Flußsäure und Salpetersäure zu entfernen, das bekanntlich Si unter lebhafter Reaktion sehr leicht löst.

3.3839 g des grauweißen Rohproduktes wurden in einer Platinschale mit 10 g konzentrierter HF versetzt, und tropfenweise so lange konzentrierte HNO_3 zugegeben, bis keine Reaktion mehr eintrat. Flußsäure und Salpetersäure wurden hierauf durch Eindampfen auf dem Wasserbade entfernt und durch vorsichtiges Erwärmen mit einem Bunsenbrenner das als Zersetzungsprodukt des Nitrids auftretende Kieselfluorammonium wegsublimiert. Schließlich wurde noch mit heißer Salzsäure gewaschen.

Es wurden 2.2560 g des gereinigten Produktes entsprechend einer Ausbeute von 66.67% erhalten. Das gereinigte Produkt enthielt nach der folgenden Analyse noch 13.55% SiO_2 , so daß sich die Ausbeute an reinem Silicocyan auf 1.9618 g, d. h. 57.63% erniedrigt.

Si-Bestimmung:

Substanz:	0.2925 g	Rektif. SiO_2 :	0.4030 g	entspr.	64.66% Si
„	0.2776 g	„	SiO_2 : 0.3831 g	„	64.77 .. Si
				Mittel:	64.72% Si

N-Bestimmung:

	I	II
Substanz	0.1438 g	0.0821 g
Entw. Gasmenge	37.5 ccm	26.8 ccm
O	—	4.8 „
Reiner N	37.5 ccm ^{b/21° C}	22.0 ccm ^{b/23½° C}
Barometerstand	718 mm ^{b/24° C}	714 mm ^{b/24° C}
red. Barometerstand	701½ mm	695½ mm
% N	27.95	28.23
Mittel: 28.09 % N		

Zusammensetzung dieser Substanz:

Si 64.72%	bzw.	Si 58.36%
N 28.09 „		N 28.09 „
O 7.19 „		SiO ₂ 13.55 „
100.00%		100.00%

Die prozentige Zusammensetzung des Nitrids wird daraus gefunden zu:

Si 67.51%	Für SiN würde sich berechnen:	Si 66.89%
N 32.49 „		N 33.11 „

Für das atomistische Verhältnis Si zu N folgt daraus 1:0.97; dasselbe kommt also dem für SiN theoretischen sehr nahe.

Die obigen Analysen führten also zu dem überraschenden Ergebnis, daß aus in analoger Weise dargestellten Rohprodukten, je nachdem die Entfernung des unveränderten Siliciums durch Kochen mit Ätzkalilösung oder durch Behandlung mit Salpeter-Flusssäure erfolgt, zwei verschiedene Körper erhalten werden. Der eine von der Formel Si₂N₃, das Siliciumsesquinitrid, ist mit dem von P. SCHÜTZENBERGER und A. COLSON zuerst analysierten, dem einzigen bisher mit Sicherheit bekannten Siliciumnitrid identisch, das durch Erhitzen von Silicium in einer N-Atmosphäre erhalten wird. Der andere von der Formel SiN, das Silicocyan, besitzt eine dem Cyan analoge Zusammensetzung.

2. Produkt.

Auch bei dem obigen Produkte wurde versucht, die Kieselsäure durch eine nochmalige Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure möglichst zu entfernen und zu diesem Zwecke 1½ Tage mit 15 ccm

konzentrierter HF stehen gelassen, darauf von derselben abfiltriert und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Wie nachstehende Analyse zeigt, war der Erfolg verhältnismäßig gering, indem nicht einmal die Hälfte der Kieselsäure entfernt wurde.

Si-Bestimmung:

Substanz: 0.2675 g Rektif. SiO₂: 0.3694 g entspr. 64.81% Si.

N-Bestimmung:

Substanz	0.0875 g
Entw. Gasmenge	23.5 ccm
O	0.2 „
Reiner N	23.3 ccm ^{b/17° C}
Barometerstand	723 mm ^{b/18° C}
red. Barometerstand	710½ mm
% N	29.30 %

Zusammensetzung dieser Substanz.

Si 64.81%	bzw.	Si 59.60%
N 29.30 „		N 29.30 „
O 5.89 „		SiO ₂ 11.10 „
<u>100.00%</u>		<u>100.00%</u>

Für das Nitrid berechnet sich daraus folgende Zusammensetzung:

Si 67.04%
N 32.96 „

Diesem Körper entspricht die Formel: Si:N = 1:0.99.

C. Das „normale“ Siliciumnitrid, Si₃N₄.

(In Zukunft kurz „Siliciumnitrid“ genannt.)

Das Ergebnis der vorstehenden Untersuchungen, dafs aus analog, durch Erhitzen von Silicium in einer N-Atmosphäre von 1300—1400° im Verlaufe einer Stunde, dargestellte Substanzen, je nachdem man sie zur Entfernung des unveränderten Siliciums mit heifser Ätzkali-lösung oder mit einem Salpeter-Flufssäuregemisch behandelte, zwei Nitride von verschiedenem Stickstoffgehalt, das Sesquinitrid Si₂N₃ und das Silicocyan SiN erhalten wurden, rollte die Frage auf, welches von beiden in dem noch nicht mit Reagenzien behandelten Rohprodukt vorhanden sei oder ob sich event. beide darin vorfänden.

Es war möglich, dafs das Silicocyan SiN ursprünglich vor-

(Die durch das Pulverisieren eingetretenen Substanzverluste sowie die zur Analyse entnommenen Proben sind bei der Berechnung der Gewichtszunahme des Si (letzte Rubrik) berücksichtigt.)

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, verteilte sich die Gewichtszunahme ziemlich gleichmäßig auf die beiden Schiffchen.

Das nach einstündigem Erhitzen erhaltene Produkt war noch von dunkelgrauer Färbung; bei weiterem Erhitzen ging dieselbe über hellgrau in ein schmutziges grauweiß über; auch das mit Stickstoff gesättigte Endprodukt war nicht rein weiß gefärbt.

Beim 5maligen Erhitzen konnte in der (S. 55) angegebenen Weise nur eine sehr schwache, beim 6maligen keine Stickstoffabsorption mehr wahrgenommen werden.

Bei diesen Versuchen wurde größte Sorgfalt darauf verwendet, Sauerstoff nach Möglichkeit auszuschließen und vor dem Beginne des Erhitzens ca. 1 Stunde zur Verdrängung der Luft ein anfangs lebhafter, dann allmählich ruhigerer N-Strom durch das Rohr geschickt, hinter dessen Ende nach der Sicherheitsflasche (vgl. S. 52) noch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure geschaltet wurde, um das Eindringen auch von Spuren von Feuchtigkeit auf dieser Seite zu verhüten. Ferner wurden die Schiffchen nach beendigter Erhitzung immer vollständig im Stickstoffstrom erkalten lassen. Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln beanspruchte jeder der Versuche ca. 8 Stunden.

Trotz dieser Vorkehrungen konnte aus der Gewichtszunahme der Substanz allein kein zuverlässiger Schluss auf deren Stickstoffaufnahme gezogen werden, und zwar aus zwei Gründen: Einmal bestand die Möglichkeit, daß doch Sauerstoff von der Substanz aufgenommen worden sein könnte; außerdem war schon bei früheren Versuchen beobachtet worden (vgl. S. 63), daß das Si bei den in Frage kommenden Temperaturen in merklichen Mengen verdampft. In ersterem Falle hätte dann die Stickstoffaufnahme zu hoch, in letzterem zu niedrig erscheinen müssen. Es erwies sich somit als notwendig, die Stickstoffbindung auch auf Grund von Analysen zu verfolgen. Diese sind im folgenden mitgeteilt:

Angewandtes Silicium (aus Al krystallisiert, staubfein gepulvert):
Si 97.40%, Al 1.51%, Fe 0.26%, Cu 0.12%, SiO₂ 0.41%: 99.70%.

I. Nach 4stündigem Erhitzen im N-Strom.

Unter dem Mikroskop erschien das Produkt im durchfallenden Licht grau, im auffallenden rein weiß. Die Substanz liefs keinerlei

Krystallformen erkennen; sie bestand aus flockigen, amorphen Gebilden. Die weiße Masse enthielt vereinzelt schwarze Partien von unverändertem Si.

Si-Bestimmung:

Substanz: 0.1888 g Rektif. SiO₂: 0.2396 g entspr. 59.56% Si.

N-Bestimmung:

	I	II
Substanz	0.1110 g	0.1030 g
Entw. Gasmenge	33.30 ccm	32.0 ccm
CO	0.30 „	—
O	—	0.5 „
Reiner N	33.0 ccm ^{b/20° C}	31.5 ccm ^{b/19° C}
Barometerstand	721 mm ^{b/17½°}	722½ mm ^{b/18°}
red. Barometerstand	706½ mm	708½ „
% N	32.20	33.33

Mittel: 32.76% N

Ferner war in der Substanz aus dem Silicium stammendes Al und Cu enthalten, die im Filtrate der SiO₂-Bestimmung ermittelt wurden.

Fe-, Al- und Cu-Bestimmung:

Substanz: 0.1888 g (Al,Fe)₂O₃: 0.0067 g Al + Fe: ¹ 1.88%
 „ 0.1888 g CuO: 0.0002 g Cu: 0.08 „

Zusammensetzung dieser Substanz.

Si	59.56 %	bzw.	Si	54.50 %
N	32.76 „		N	32.76 „
Al, Fe, Cu	1.96 „		Al, Fe, Cu	1.96 „
O	5.72 „		SiO ₂	10.78 „
	<u>100.00 %</u>			<u>100.00 %</u>

Berechnet man den vorhandenen O auf SiO₂, eine Annahme, die allerdings etwas willkürlich erscheint, so kommt man auf die letztgenannte Zusammensetzung. Aus derselben würde sich für das Nitrid ergeben:

Si 62.46 %
 N 37.54 „

¹ Auf Al berechnet.

Daraus folgt das atomistische Verhältnis $\text{Si} : \text{N} = 1 : 1.21$, d. h. das Silicium hatte schon mehr N aufgenommen als der Formel SiN entspricht; das Silicocyan bildet sich demnach beim direkten Erhitzen von Si in einer N-Atmosphäre nicht, es stellt vielmehr ein Spaltungsprodukt eines primär gebildeten stickstoffreicheren Nitrids dar.

Macht man die Annahme, der Sauerstoff sei in Form von SiO gebunden, so würde für das Nitrid sich folgende Zusammensetzung ergeben:

Si 57.53%
N 42.47 „

danach wäre das Verhältnis in Atomen ausgedrückt $\text{Si} : \text{N} = 1 : 1.49$.

Wie später gezeigt werden wird, bildet sich aber bei andauerndem Erhitzen von Si im Stickstoffstrom bis zur Sättigung desselben kein stickstoffreicheres Nitrid als Si_3N_4 , dessen Formel dem atomistischen Verhältnis $\text{Si} : \text{N} = 1 : 1.33$ entspricht. Da nach dem viertmaligen Erhitzen das Si dem Sättigungspunkte schon ziemlich nahe war (die Gewichtszunahme betrug 55.76% des angewandten Siliciums gegen 58.54% bei der Sättigung), so erscheint die Annahme berechtigt, daß der Körper sich der Zusammensetzung Si_3N_4 näherte. Diese Annahme hat aber die notwendige Voraussetzung, daß der Sauerstoff in Form von SiO_2 vorhanden war.

II. Nach 5stündigem Erhitzen im N-Strom.

Unter dem Mikroskop zeigte dieses Produkt dasselbe Aussehen wie das 4 Stunden erhitzte.

Si-Bestimmung:

Substanz: 0.2975 g Rektif. SiO_2 : 0.3752 g entspr. 59.19% Si
 „ 0.1557 g „ SiO_2 : 0.1952 g „ 58.84 .. Si
 Mittel: 59.02% Si

N-Bestimmung:

	I	II	III
Substanz	0.0909 g	0.0806 g	0.0734 g
Entw. Gasmenge N	30.0 ccm ^{b/20¹/₂°}	28.0 ccm ^{b/21¹/₂°}	25.0 ccm ^{b/21°}
Barometerstand	727 ¹ / ₂ mm ^{b/20°}	725 mm ^{b/20°}	723.5 mm ^{b/20°}
red. Barometerst.	712 „	709 „	707 ¹ / ₂ „
°/o N	35.96	37.56	36.81

Mittel: 36.78% N

Al-, Fe-, Cu-Bestimmung:

Substanz: 0.1557 g (Al, Fe)₂O₃: 0.0053 g Al + Fe¹: 1.81%
 „ 0.1557 g CuO: 0.0002 g Cu: 0.10 „

Zusammensetzung dieser Substanz:

Si	59.02%	bzw.	Si	56.99%
N	36.78 „		N	36.78 „
Al-Fe-Cu	1.91 „		Al-Fe-Cu	1.91 „
O	2.29 „		SiO ₂	4.32 „
	<u>100.00%</u>		<u>100.00%</u>	

Bei Berechnung des O auf SiO₂ erhält man die letztere Analyse. Nach derselben ist die Zusammensetzung des Nitrids:

Si 60.78%
 N 39.22 „

daraus ergibt sich für das Nitrid die Formel: Si:N = 1:1.30.

III. Nach 7stündigem Erhitzen im N-Strom.

Das Produkt war grauweiß gefärbt. Unter dem Mikroskop waren graue amorphe Flocken zu sehen, die im auffallenden Lichte rein weiß erschienen; ganz vereinzelt zeigten sich schwarze, glänzende Krystalle (FeSi₂?) und durchsichtige farblose amorphe Flocken (SiO₂?).

Si-Bestimmung:

Substanz: 0.2107 g Rektif. SiO₂: 0.2617 g entspr. 58.29% Si
 „ 0.4237 g „ SiO₂: 0.5292 g „ 58.62 „ Si
 Mittel: 58.46% Si

N-Bestimmung:

	I	II	III
Substanz	0.0628 g	0.0742 g	0.0672 g
Entw. Gasmenge	24.7 ccm	31.4 ccm	23.7 ccm
O	3.4 „	5.8 „	—
Reiner N	21.3 ccm ^b /21°	25.6 ccm ^b /19½°	23.7 ccm ^b /19°
Barometerstand	730½ mm ^b /20°	716½ mm ^b /20°	716½ mm ^b /20°
red. Barometerst.	714½ „	702 „	702 „
% N	37.02	27.19	38.08

Mittel: 37.43% N

¹ Auf Al berechnet.

Al-, Fe-, Cu-Bestimmung:

Substanz: 0.4237 g (Al, Fe)₂O₃: 0.0141 g Al + Fe¹: 1.77%
 „ 0.4237 g CuO: 0.0006 g Cu: 0.12 „

Zusammensetzung der Substanz:

	I	bzw.	II	
Si	58.46%		Si	56.50%
N	37.43 „		N	37.43 „
Al-Fe-Cu	1.89 „		Al-Fe-Cu	1.89 „
O	2.22 „		SiO ₂	4.18 „
	100.00%			100.00%

Auf Kieselsäure berechnet, ergibt sich aus dem Sauerstoff ein SiO₂-Gehalt von 4.18% und die Substanz entspricht der Analyse II. Für das Nitrid folgt daraus folgender Prozentgehalt an Silicium und Stickstoff.

Si 60.15% Theorie für Si₃N₄: Si 60.24%
 N 39.85 „ N 39.76 „

Dieser prozentualen Zusammensetzung entspricht die Formel: Si:N = 1:1.34 = 3:4.02.

Im folgenden sind die gewonnenen Resultate übersichtlich zusammengestellt:

Si in einer N-Atmosphäre je 1 Stunde von 1300—1400° erhitzt.

Dauer der Erhitzung	4 Std.	5 Std.	6 Std.	7 Std.
Gewichtszunahme d. Si	55.76%	57.57%	58.49%	58.54%
Zusammensetzung des Nitrids	62.46% Si 37.54 „ N	60.78% Si 39.22 „ N	nicht bestimmt	60.15% Si 39.85 „ N
Verhältnis $\frac{\text{Si}}{\text{N}}$	$\frac{3}{3.63}$	$\frac{3}{3.90}$	nicht bestimmt	$\frac{3}{4.02}$

Aus der Gegenüberstellung der Gewichtszunahmen des Si und der Analysen der erhaltenen Produkte geht hervor, daß sich deren Zusammensetzung gegen den Sättigungspunkt hin immer langsamer der Formel Si₃N₄ nähert und daß das mit N gesättigte Produkt dieser Formel mit großer Genauigkeit entspricht.

Wenn man also Si in einer Stickstoffatmosphäre so lange er-

¹ Auf Al berechnet.

hitzt, als noch Stickstoff aufgenommen wird, so erhält man ein Nitrid der Formel Si_3N_4 , das eigentliche Siliciumnitrid.¹

D. Analyse des Körpers, der bei Behandlung des ungereinigten Si_3N_4 mit KOH-Lösung und darauf mit HF erhalten wird.

2.5 g des wie vorstehend beschrieben dargestellten Si_3N_4 wurden 7 Stunden mit Ätzkalilösung (5 g KOH in 25 g H_2O) erwärmt. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen; hierauf wurde der Rückstand vom Filter abgespült und 2 Tage lang mit einem Gemisch von 15 g konzentrierter HF und 60 g Wasser stehen gelassen.

Ein Versuch, das erhaltene Produkt durch ein gewogenes Filter zu filtrieren, konnte nicht durchgeführt werden, da die Substanz beim Auswaschen mit dem Waschwasser trüb durchs Filter ging. Nach 4tägigem Stehen war das Filtrat immer noch milchig getrübt. Ein Teil der suspendierten Substanz hatte sich als eine weiße Haut auf dem Boden der Platinschale abgesetzt. Nun konnte auch filtriert werden. Nach dem Auswaschen mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion wurde rasch mit absolutem Alkohol und absolutem Äther getrocknet, um eine event. Einwirkung des Wassers zu vermeiden, und hierauf im Trockenschrank bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das gereinigte Produkt war von weißer Farbe mit einem Stich in Grau; in feinsten Verteilung erschien sie rein weiß. Unter dem Mikroskop waren im auffallenden Lichte rein weiße, amorphe Flocken zu sehen, die auch bei diesem gereinigten Produkt von ganz vereinzelten schwarzen Kryställchen (FeSi_2 ?) durchsetzt waren.

Si-Bestimmung:

Substanz: 0.2279 g Rektif. SiO_2 : 0.2854 g entspr. 58.77% Si.

N-Bestimmung:

	I	II
Substanz	0.0908 g	0.0758 g
Entw. Gasmenge	30.8 ccm	25.1 ccm
CO	1.4 „	0.5 „
Reiner N	29.4 ccm ^{b/21$\frac{1}{2}$°}	24.6 ccm ^{b/21°}
Barometerstand	728 mm ^{b/22°}	728 mm ^{b/21°}
red. Barometerstand	711 $\frac{1}{2}$ mm	712 „
% N	35.13	35.30

Mittel: 35.22% N

¹ Auffallend muß die Abnahme des SiO_2 -Gehaltes der Produkte bei fortschreitendem Erhitzen erscheinen. Derselbe betrug:

nach 4 stündigem Erhitzen	10.78%
„ 5 „ „	4.32 „
„ 7 „ „	4.18 „

Kupfer war in der gereinigten Substanz nicht vorhanden, dagegen war Aluminium und Eisen bei der Reinigung nur zum Teil entfernt worden.

Al-, Fe-Bestimmung:

Substanz: 0.2279 g (Al, Fe)₂O₃: 0.0038 g entspr. Al + Fe¹: 0.88%.

Zusammensetzung dieser Substanz:

Si	58.77 %	bzw.	Si	54.23 %
N	35.22 „		N	35.22 „
Al, Fe	0.88 „		Al, Fe	0.88 „
O	5.13 „		SiO ₂	9.67 „
	100.00 %			100.00 %

Aus letzterer Analyse ergibt sich folgende Zusammensetzung des Nitrids:

Si	60.63 %
N	39.37 „

Daraus berechnet sich die Formel: Si:N = 1:1.31, also sehr nahe Si₃N₄.

Das durch Erhitzen von Si bis zur Sättigung mit N erhaltene Nitrid Si₃N₄ erleidet also keine Veränderung, wenn man es mit Ätzkalilösung und Flußsäure behandelt.

Durch diese Analysen findet die Formel Si₃N₄ eine neue Stütze.

Bemerkenswert ist, wie auch bei dieser Substanz durch die Behandlung mit Kalilauge eine Vermehrung des Gehaltes an Kieselsäure stattfand, der auch durch längere Behandlung mit Flußsäure nur unvollständig entfernt werden konnte.

E. Analyse des Körpers, der bei Behandlung des mit KOH und HF gereinigten Si₃N₄ mit Salpeter-Flußsäure erhalten wird.

Ca. 1 g der Substanz wurde mit einem Gemisch von 5 g konzentrierter Flußsäure, 5 g konzentrierter Salpetersäure und 10 g Wasser 4 Tage stehen gelassen. Beim Versetzen der Substanz mit dem Säuregemisch konnte keine Reaktion beobachtet werden. Nach dem 4tägigen Stehen stiegen beim Schütteln der Platinschale aus der Substanz, die sich zu Boden gesetzt hatte, einige Glasbläschen auf (Luft?). Auch diese Substanz konnte nicht quantitativ mit Wasser ausgewaschen werden. Nach dem Auswaschen bis zum Verschwinden der sauren Reaktion wurde wieder rasch mit ab-

¹ Auf Al berechnet.

soluitem Alkohol und absolutem Äther und dann im Trockenschrank bis zur Konstanz getrocknet.

Unter dem Mikroskop zeigte diese Substanz das Bild rein weißer, amorpher Flocken.

Si-Bestimmung:

Substanz: 0.1993 g Rektif. SiO₂: 0.2500 g entspr. 58.87% Si.

N-Bestimmung:

	I	II	III
Substanz	0.0669 g	0.1220 g	0.0913 g
Entw. Gas	23.1 ccm	35.7 ccm	26.2 ccm
O	4.1 „	—	—
Reiner N	19.0 ccm ^{b/21°}	35.7 ccm ^{b/23¹/₂°}	26.2 ccm ^{b/22°}
Barometerstand	714 mm ^{b/20°}	707 ¹ / ₂ mm ^{b/21°}	711 mm ^{b/21°}
red. Barometerst.	698 „	689 ¹ / ₂ „	694 ¹ / ₂ mm
% N	30.28	30.56	30.34

Mittel: 30.39% N

Al-, Fe-Bestimmung:

Substanz: 0.1993 g (Al, Fe)₂O₃: 0.0021 g Al+Fe¹: 0.56%.

Kupfer war nicht vorhanden.

Zusammensetzung der Substanz:

I		II	
Si	58.87%	bzw. Si	49.87%
N	30.39 „	N	30.39 „
Al, Fe	0.56 „	Al, Fe	0.56 „
O (Diff.)	10.18 „	SiO ₂	19.18 „
	100.00%		100.00%

Berechnet man den O auf SiO₂, so gelangt man zur Analyse II, aus der sich für die Zusammensetzung des Nitrids ergibt:

Si 62.14%

N 37.86 „

Für das Atomverhältnis von Si und N folgt daraus: 1:1.23 bzw. 3:3.69.

Aus diesen Resultaten läßt sich ersehen, daß das Siliciumnitrid, Si₃N₄, durch Behandlung mit einem Gemisch von Salpeter

¹ Auf Al berechnet.

und Flußsäure eine nur teilweise, nicht beträchtliche Zersetzung erfährt, im Gegensatz zu dem Siliciums Sesquinitrid, Si_2N_3 , das unter den gleichen Verhältnissen unter Stickstoffabspaltung in das bedeutend stickstoffärmere Silicocyan übergeht.

Eine beachtenswerte Erscheinung ist auch bei diesem Produkt der unter dem Einfluß der Salpeter-Flußsäure entstandene hohe Gehalt an Kieselsäure (vgl. das Silicocyan S. 77).

Physikalische Eigenschaften der Nitride des Siliciums.

Die auf dem beschriebenen Wege erhaltenen Nitride des Siliciums, das Silicocyan, SiN , das Siliciumnitrid, Si_3N_4 , und das Siliciums Sesquinitrid, Si_2N_3 , sind sämtlich von weißer Farbe, jedoch meist durch geringe Mengen nicht zu beseitigender Verunreinigungen grau gefärbt.

Sie lassen auch bei den stärksten Vergrößerungen keine Krystalle erkennen und müssen daher als amorph bezeichnet werden.

Spezifisches Gewicht.

Als Pycnometerflüssigkeit wurde bei sämtlichen Bestimmungen Wasser benutzt.)

A. Das Silicocyan.

Verwendung fand ein Präparat mit 86.45% SiN und 13.55% SiO_2 . Das spez. Gewicht auf den luftleeren Raum bezogen ist: **2.99**.

B. Das Siliciumnitrid.

Die angewandte Substanz enthielt: 90.33% Si_3N_4 , 9.67% SiO_2 .
Spezifisches Gewicht: **3.26**.

C. Das Siliciums Sesquinitrid.

Die Bestimmung wurde mit einem Nitrid, welches 19,84% SiO_2 enthielt, ausgeführt.

Spezifisches Gewicht: **3.22**.

Aus dem spezifischen Gewicht der mit SiO_2 verunreinigten Körper lassen sich die spezifischen Gewichte der reinen Nitride berechnen:

Nach der Formel:
$$x = \frac{(\% \text{ Nitrid}) \cdot (\text{sp. G. Nitrid}) \cdot (\text{sp. G. SiO}_2 = 2.20)}{100 \cdot 2.20 - (\% \text{ SiO}_2) \cdot (\text{sp. G. Nitrid})}$$

für das Silicocyan	3.17
„ „ Siliciumnitrid	3.44
„ „ Siliciums Sesquinitrid	3.64

Die spezifischen Gewichte werden also mit wachsendem Stickstoffgehalt höher und sind diesem direkt proportional.

Chemische Eigenschaften der Nitride des Siliciums.

Die Nitride des Siliciums sind charakterisiert durch eine große Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse.

Verdünnte Säuren, ausgenommen Flusssäure, sind ohne Einwirkung. Bei anhaltendem Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure tritt teilweise Zersetzung ein unter Bildung von Ammoniumsulfat. Die Zerlegung geht jedoch nur sehr langsam und unvollständig vor sich; es gaben z. B. ab (vgl. S. 71):

a) nach 3 Std. Erhitzen mit konz. H_2SO_4 :

Das Silicocyan . . . 36.6% seines N-Gehaltes.

Das Siliciumnitrid . . 42.1 „ „ „ „

b) nach 6 Std. Erhitzen mit konz. rauchender H_2SO_4 :

Das Silicocyan . . . 44.8% seines N-Gehaltes.

Das Siliciumnitrid . . 45.8% „ „ „ „

Fluorwasserstoffsäure wirkt auf die drei Nitride zersetzend ein; das Siliciumnitrid, nach dessen Formel Si_3N_4 eine größere Zersetzlichkeit erwartet werden könnte, wird durchaus nicht stärker von Flusssäure angegriffen als das Sesquinitrid und das Silicocyan.

Einen Anhaltspunkt für die Stärke der Zersetzung geben folgende Zahlen: Es wurden beim Eindampfen mit konzentrierter Flusssäure auf dem Wasserbad zersetzt von einem stark Si_2N_3 -haltigen Rohprodukt:

Nach 1 maligem Eindampfen 10.4%

„ 2 „ „ 8.6 „

„ 3 „ „ 7.2 „

In gleicher Weise mit konzentrierter Flusssäure behandelt, wurden zerlegt von Silicocyan: in einem Falle 8.1%, in einem anderen 12.4%.

Nach vorangehender Einwirkung von Ätzkalilösung erfährt die Zersetzlichkeit der Substanz eine wesentliche Steigerung. Bei einmaligem Eindampfen auf dem Wasserbad mit konzentrierter Flusssäure wurden z. B. zersetzt: 19.8%, 20.1%, 26.5%, 35.8% des Si_2N_3 einer Si_2N_3 -haltigen Substanz (aus dem gebildeten Kieselfluorammonium auf Si_2N_3 berechnet).

Die Untersuchung der erhaltenen Sublimationsprodukte ergab, dafs bei allen Versuchen Kieselfluorammonium $(\text{NH}_{4/2})\text{SiF}_6$ entstanden war.

Gegen ein Gemisch von Flußsäure und Salpetersäure zeigen die Nitride des Siliciums ein verschiedenes Verhalten.

Während das Sesquinitrid, Si_2N_3 , eine vollkommene Zersetzung erleidet und in das stickstoffärmere Silicocyan, SiN (vgl. S. 77), übergeht, zeigt sich das Siliciumnitrid, Si_3N_4 , weit beständiger (vgl. S. 85).

Die Wirkung des Salpeter-Flußsäuregemisches scheint sowohl in einer Abspaltung von Stickstoff in Form von Ammoniumsalzen — die Lösungen enthielten stets Kieselfluorammonium, $(\text{NH}_{4/2})\text{SiF}_6$ — als auch in einer Zersetzung der Nitride unter Bildung von elementarem N zu bestehen. Auf letzteres weisen die beträchtlichen Mengen von Kieselsäure hin, die sich in den mit dem Säuregemisch behandelten Produkten befanden.

Bei anhaltendem Erhitzen mit wässerigen Alkalilösungen scheint eine teilweise Abspaltung von Stickstoff bei allen drei Nitriden des Siliciums stattzufinden. (Vgl. S. 85 und S. 95.)

Beim Schmelzen mit Ätzkali werden die Nitride unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt.

Bleichromat, Bleisuperoxyd, Bleioxyd werden unter Entwicklung von Stickstoff reduziert. Bei einem Gemisch von 1 Tl. PbO und 1 Tl. PbCrO_4 beginnt die Zersetzung gegen 700° . Bei 1 Tl. PbCrO_4 , 1 Tl. PbO_2 und 1 Tl. PbO tritt schon bei ca. 500° die Verbrennung ein.

Vom Wasserdampf werden die Nitride bei einer etwas über 100° gelegenen Temperatur nur in äußerst geringem Mafse zersetzt (das gebildete NH_3 kann mit NESSLERS Reagens eben nachgewiesen werden). Auch bei Anwendung von überhitztem Wasserdampf erfährt die Ammoniakentwicklung keine Steigerung; so wurden selbst bei 800° nur Spuren von Ammoniak entwickelt.

Der Deville-Wöhlersche Versuch.

Bekanntlich war DEVILLE und WÖHLER (vgl. S. 39) die direkte Synthese von Silicium-Stickstoffverbindungen zum ersten Male gelungen, als sie krystallisiertes Silicium in einem von Kohlepulver umgebenen hessischen Tiegel über 1 Stunde lang der Einwirkung der Flammgase eines sehr heftigen Koksfeuers aussetzten.

Während DEVILLE und WÖHLER vermuteten, ein reines Nitrid

vor sich zu haben, konnten SCHÜTZENBERGER und COLSON, welche die erhaltenen Produkte zuerst einer genaueren Untersuchung unterzogen, schliesslich nachweisen, dass die erhaltenen Substanzen auch noch Kohlenstoff enthielten und auf Grund ihrer Arbeiten nahmen sie in den erhaltenen Produkten die Existenz einer Verbindung $\text{Si}_2\text{C}_2\text{N}$, des Carbazotsiliciums, an und hielten ausserdem das Vorhandensein eines weissen Nitrids in den Reaktionsprodukten für wahrscheinlich, da sich dieselben teilweise unter Bildung von Ammoniumsalzen in Flusssäure lösten.

Eine Wiederholung des historischen DEVILLE-WÖHLERSchen Versuches schien wegen der sich teilweise widersprechenden oder unvollständigen Angaben geboten.

Versuch I.

In einen sehr dickwandigen hessischen Tiegel wurde ein kleinerer gestellt, in dem sich 10 g Si befanden, und der Zwischenraum mit Kohlepulver ausgefüllt. Das Ganze wurde in einem mit Koks geheizten Windofen 2 Stunden zur Weissglut erhitzt. Die Substanz blieb jedoch unverändert, nur einige geschmolzene, in der Mitte hohle Kügelchen, die hauptsächlich aus Fe und etwas Si bestanden, fanden sich darin vor. Die Flammengase vermochten anscheinend nicht, die dicken Wände des äusseren Tiegels zu durchdringen.

Ebenso entstand kein stickstoffhaltiger Körper, als bei einem Versuch das Kohlepulver durch Kienrufs ersetzt wurde; derselbe bildet eine plastische, dichte Masse, welche den Flammengasen den Durchtritt verwehrt.

Versuch II.

Bei sonst gleicher Versuchsanordnung wurde der äussere Tiegel durch einen dünnwandigeren ersetzt und als Schutz gegen den Sauerstoff der Flammengase gepulverte Retortenkohle verwendet; erhitzt wurde wieder 2 Stunden lang zur höchsten Weissglut.

Nach Öffnen des inneren Tiegels konnten verschiedene Schichten deutlich unterschieden werden.

Der Boden des 5 cm tiefen Tiegels war 2 cm hoch von einer grauen, gefritteten Masse bedeckt, die in ihren oberen Schichten graugrün gefärbt war. Dieselbe entwickelte beim Schmelzen mit Ätzkali beträchtliche Mengen von Ammoniak und erwies sich unter dem Mikroskop in der Hauptsache aus unverändertem Silicium be-

stehend, welches vollständig von weissen, amorphen Flocken durchsetzt war.

Diese graue Masse war an der Oberfläche von einer papierdünnen, pfirsichblüthroten Schicht bedeckt, welche noch $1\frac{1}{2}$ cm hoch die Wände des Tiegels als Sublimat bekleidete; sie fühlte sich sammetartig an und konnte durch Schaben mit einem Messer entfernt werden. Auch diese rötliche Masse entwickelte, mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, Ammoniak; sie löste sich in geschmolzenem Ätzkali vollständig mit brauner Farbe auf (die rötliche Färbung rührte vermutlich von Mangan her, aus dem zu diesem Versuch verwandten technischen Si). Diese pfirsichblürote Substanz zeigte sich unter dem Mikroskop aus einem weissen, amorphen Körper bestehend, der ganz vereinzelt Siliciumkryställchen enthielt.

Den Abschluss nach oben bildete eine $1\frac{1}{2}$ cm breite Zone eines bläulich gefärbten, nur schwierig zu entfernenden Sublimats, das noch auf den Innenrand des Deckels übergriff. Dasselbe bestand gleichfalls aus amorphen, rein weissen Flocken, die völlig von seidenglänzenden, sehr feinen Fäden durchsetzt waren; ausserdem enthielt es noch viel unverändertes Silicium. Diese Substanz entwickelte in der Ätzkalischmelze gleichfalls Ammoniak.

In der Mitte der Innenseite des Deckels safs ein weisser amorpher, sich fettig anführender, flockiger Körper, der sich unter dem Mikroskop in ein Gewirr sehr langer, äusserst dünner Fäden auflöste; daneben fanden sich vereinzelt, beträchtlich dickere, gerade und stark gekrümmte Nadeln, ferner in sehr geringer Menge Krystalle von Silicium. Ausserdem waren noch die charakteristischen weissen, amorphen Flocken des Siliciumstickstoffs zu beobachten. Die beschriebene Substanz entwickelte mit Ätzkali nur Spuren von Ammoniak.

Beachtenswert ist bei diesem Versuch das Auftreten des weissen, fadenförmigen Körpers (vgl. S. 61), der sich auch hierbei durch seine gröfsere Flüchtigkeit vor dem Siliciumnitrid auszeichnete.

Versuch III.

(Versuchsordnung und Erhitzung genau wie bei II.)

Zu oberst lag eine hellgrün-blaue Schicht, die sich noch 2 cm hoch an der Tiegelwand emporzog. Dieselbe bestand aus traubigen, sich wie Kork anführenden Gebilden. Unter dem Mikroskop zeigte sie sich als schwach blaugrün gefärbte, amorphe Masse. Darunter war eine rein weisse, sehr dünne Schicht eines ganz ähnlichen aber

rein weissen Körpers, der sich unter dem Mikroskop ebenfalls als amorph erwies.

Zu unterst fand sich graues, gefrittetes, von zahlreichen mikroskopisch kleinen, weissen, amorphen Flocken durchsetztes Si.

Die beschriebenen Substanzen gaben sämtlich beim Schmelzen mit Ätzkali Ammoniak ab.

Versuch IV. (Gleichzeitig mit III erhitzt.)

Die unterste Schicht war wieder eine graue gefrittete Substanz, bestehend aus unverändertem Si und geringen Mengen von Nitrid.

Die Tiegelwandungen waren 4 cm hoch von einem ganz dünnen, bläulich weissen Sublimat bedeckt.

Bei den beschriebenen Versuchen waren trotz der starken und andauernden Erhitzung immer nur geringe Mengen der stickstoffhaltigen Körper gebildet worden. Es wurde nun im folgenden der innere Tiegel durch einen solchen aus Graphit ersetzt, um event. bessere Ausbeuten zu erzielen.

Versuch V und VI.

(Anwendung eines Graphittiegels; je 2 Stunden auf fast Weissglut erhitzt.)

Der Versuch wurde zweimal ausgeführt, um eine genauere Ermittlung der Gewichtszunahme des Si zu ermöglichen.

Bei Versuch V betrug dieselbe ca. 35%, bei Versuch VI ca. 40%. Sublimate traten nicht mehr auf.

Es entstand stets ein kompakter, spröder Regulus. Derselbe war an seiner Oberfläche und ca. 2 mm tief in die Masse hinein grünlichblau gefärbt, im Kern hellgrau. Er war vollständig von feinen glänzenden Flitterchen durchsetzt.

Unter dem Mikroskop zeigte sich, daß der Regulus aus einem Gemenge verschiedener Substanzen gebildet wurde. Neben unverändertem Silicium waren zu unterscheiden:

1. amorphe, undurchsichtige weisse und braune durchscheinende Flocken; letztere bildeten anscheinend die Grundmasse;

2. sehr feine, stellenweise bläulich gefärbte Nadeln; bei einzelnen derselben schienen durchsichtige Kugeln perlenschnurartig eingeschmolzen;

3. ein gallertartiger, vollkommen durchsichtiger, wasserheller Körper.

Die Substanz gab beim Schmelzen mit Ätzkali viel Ammoniak ab.

Die größeren Mengen von stickstoffhaltigen Körpern, die durch Anwendung des Graphittiegels erhalten werden konnten, machten es leicht möglich, eine genaue quantitative Untersuchung derselben vorzunehmen.

Analyse des Rohproduktes.

Der Regulus wurde von anhaftendem Graphit sorgfältig gereinigt und zur Erzielung einer homogenen Analysesubstanz staubfein in einer Achatreibschale verrieben.

Die Bestimmung des Siliciums und des Stickstoffs erfolgte in der (S. 66ff.) angegebenen Weise; Kohlenstoff wurde durch Erhitzen mit frisch geschmolzenem Bleichromat bis auf 1000° bestimmt (PbO und PbO₂ erwiesen sich wegen ihres häufigen CO₂-Gehaltes als ungeeignet.)

Als Ausgangsmaterial hatte krystallisiertes Si II (vgl. Analyse S. 49) gedient.

Si-Bestimmung:

Substanz: 0.4418 g Rekt. SiO₂: 0.6491 g entspr. 68.96% Si
 „ 0.1419 g „ SiO₂: 0.2077 g „ 68.73 „ Si
 Mittel: 68.85% Si

N-Bestimmung:

	I	II
Substanz	0.1872 g	0.2465 g
Entw. Gasmenge	7.7 ccm	9.5 ccm
O	0.4 „	0.4 „
Reiner N	7.3 ccm b/23° C	9.1 ccm b/23° C
Barometerstand	716 mm b/19½°	714 mm b/20°
red. Barometerstand	698½ mm	696½ mm
% N	4.13	3.90

Mittel: 4.02% N

C-Bestimmung:

Substanz: 0.3023 g CO₂: 0.1140 g entspr. 10.28% C
 „ 0.2393 g CO₂: 0.0942 g „ 10.74 „ C
 Mittel: 10.51% C

Al-, Fe-Bestimmung:

Substanz: 0.4418 g (Al₂O₃ + Fe₂O₃): 0.0112 g (Al+Fe): 1.35%
 „ 0.1419 g (Al₂O₃ + Fe₂O₃): 0.0036 g (Al+Fe): 1.35 „
 Mittel: 1.35%

Cu-Bestimmung:

Substanz: 0.5837 g CuO: 0.0004 g entsprechend 0.06% Cu.
Für die Zusammensetzung des Rohproduktes ergibt sich also:

	I	II	Mittel
Si	68.96%	68.73%	68.85%
N	4.13 „	3.90 „	4.02 „
C	10.28 „	10.74 „	10.51 „
Al, Fe	1.35 „	1.35 „	1.35 „
Cu	0.06 „	0.06 „	0.06 „
O (Diff.)	15.22 „	15.22 „	15.21 „
	100.00%	100.00%	100.00%

Analyse des mit Ätzkalilösung und mit Flußsäure behandelten Deville-Wöhlerschen Körpers.

Reinigung:

8.563 g des Rohproduktes wurden mit einer Lösung von 10 g Ätzkali in 50 g Wasser bis zur Beendigung der anfangs stürmischen Gasentwicklung erwärmt, was mehrere Stunden beanspruchte. Hierauf wurde abfiltriert und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen. Die im Filtrat vorhandene Kieselsäure wurde quantitativ ermittelt. Es ergab sich, daß 6.007 g SiO₂ äq. 2.819 g Si mit der Kalilauge in Lösung gegangen waren, entsprechend 32.9% Si der angewandten Substanz: dieselbe hatte also nahezu zu einem Drittel aus unverändertem Si bestanden.

Der Behandlung mit Ätzkalilösung folgte zur Entfernung der SiO₂ eine solche mit Flußsäure. Die Substanz wurde mehrere Wochen mit einem Gemisch von 100 g konzentrierter Flußsäure und 200 g Wasser stehen gelassen. Dann wurde durch ein gewogenes Filter abfiltriert und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Der Rückstand wurde bei 130° bis zur Konstanz getrocknet; er betrug 33.6% der angewandten Substanz, demnach waren $\frac{2}{3}$ derselben bei der Reinigung zerstört worden.

In dem Filtrate wurde das Kieselfluorammonium in der S. 64 angegebenen Weise bestimmt. Es entstand ein Sublimat von 1.405 g, dessen N-Gehalt zu 15.7% [(NH₄)₂SiF₆] ermittelt wurde, entsprechend 0.221 g N, d. i. 2.6% der ursprünglichen Substanz.

Da nach den im folgenden mitgeteilten Analysen die gereinigte Substanz nur 1.7% N enthielt, läßt sich in Verbindung mit der

Tatsache, daß 66.4% der Substanz bei der Reinigung zerstört wurden, berechnen, daß 0.8% N aus dem Rohprodukt, also etwa $\frac{1}{5}$ des N-Gehaltes desselben, bei der Reinigung als elementarer Stickstoff abgespalten worden waren.

Die Verunreinigungen der Substanz an Eisen und Aluminium wurden bei der Reinigung, wie aus den folgenden Analysen hervorgeht, nur zum Teil entfernt.

Das gereinigte Produkt war von schön grüner Farbe.

Analyse des gereinigten Produktes.

Si-Bestimmung:

Substanz: 0.2384 g SiO₂: 0.3301 g entspr. 64.98% Si
 „ 0.1560 g SiO₂: 0.2148 g „ 64.63 „ Si
 Mittel: 64.81% Si

N-Bestimmung:

	I	II
Substanz	0.1505 g	0.1062 g
Entw. Gasmenge	7.6 ccm	14.9 ccm
O	5.3 „	13.1 „
Reiner N	2.3 ccm ^{b/21½°}	1.8 ccm ^{b/21°}
Barometerstand	719½ mm ^{b/20°}	724 mm ^{b/21°}
red. Barometerstand	703½ „	708 „
% N	1.64	1.83

Mittel: 1.74% N

C-Bestimmung:

Substanz: 0.2125 g CO₂: 0.2228 g entspr. 28.60% C
 „ 0.3013 g CO₂: 0.3202 g „ 28.98 „ C
 Mittel: 28.79% C

Al-, Fe-Bestimmung:

Substanz: 0.2384 g (Al, Fe)₂O₃: 0.0105 g entspr. (Al, Fe) 2.33%
 „ 0.1560 g (Al, Fe)₂O₃: 0.0055 g „ (Al, Fe) 1.87 „
 Mittel: 2.10% Al + Fe

Cu-Bestimmung:

Substanz: 0.3944 g CuO: 0.0004 g entsprechend 0.08% Cu.
 Das gereinigte Produkt besaß also folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
Si	64.98%	64.63%	64.81%
C	28.60 „	28.98 „	28.79 „
N	1.64 „	1.83 „	1.74 „
Al, Fe	2.33 „	1.87 „	2.10 „
Cu	0.08 „	0.08 „	0.08 „
O (Diff.)	2.97 „	2.61 „	2.48 „
	100.00%	100.00%	100.00%

Analyse des Rohproduktes:	
Si	68.85 %
C	10.51 „
N	4.02 „
Al, Fe	1.35 „
Cu	0.06 „
O (Diff.)	15.21 „
	<u>100.00%</u>

Analyse des gereinigten Produktes:	
Si	64.81 %
C	28.79 „
N	1.74 „
Al, Fe	2.10 „
Cu	0.08 „
O (Diff.)	2.48 „
	<u>100.00%</u>

Bei einem Vergleich der Zusammensetzung des Rohproduktes und der des gereinigten Körpers fällt die beträchtliche Zunahme des C-Gehaltes auf. Da, wie oben angeführt, $\frac{2}{3}$ der Substanz bei der Reinigung zerstört worden waren, ergibt sich, daß bei derselben der Kohlenstoff, welcher nur an Si gebunden sein kann, intakt geblieben ist.

Ferner zeigt der Sauerstoffgehalt eine sehr beträchtliche Abnahme; die nach der Reinigung noch vorhandenen geringen Mengen (ca. $2\frac{1}{2}\%$) dürften wahrscheinlich an Al und Fe (2.1%) gebunden sein.

Auch der N-Gehalt (1.7%) erscheint zu gering, um die Annahme zuzulassen, er bilde zusammen mit dem Si (64.8%) und dem C (28.8%) einen einheitlichen Körper. Er scheint vielmehr den noch nicht vollständig zersetzten Rest einer ursprünglich in größerer Menge vorhandenen Substanz darzustellen. Bei oberflächlicher Betrachtung des Si- und C-Gehaltes zeigt sich, daß derselbe der Formel SiC ziemlich genau entspricht.

Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse soll nun an die Diskussion der Analyse des Rohproduktes herangetreten werden. Dasselbe hatte, wie bei der Verfolgung der Reinigung ermittelt wurde, 32.9% freies Si enthalten, so daß in dem Rohprodukt 36 Tle. gebundenem Si, 10.5 Tle. C, 4.0 Tle. N und 15.2 Tle. O gegenüber stehen.

Unter der Voraussetzung, daß der Stickstoff direkt an Si in Form eines Nitrids gebunden sei, ergäbe sich aus dem Verhältnis von Si, C und O die Existenz eines Körpers, der annähernd der Formel SiCO entspricht. Nun ist allerdings von P. SCHÜTZENBERGER und A. COLSON schon ein Körper dieser Formel durch Überleiten von CO₂ oder CO als schwach grünliche Masse erhalten worden.

Die Vorstellung, daß ein derartiger Körper unter dem Einfluss von Kalilauge oder Flußsäure Sauerstoff abspaltet und in die oben erwähnte Verbindung SiC übergeht, erscheint jedoch recht gezwungen, während die Bildung von SiC durch Abspaltung von N aus einem Si, C und N enthaltenden Körper sehr natürlich erscheint.

Unter Annahme einer Si-C-N-Verbindung ergibt sich, daß der Sauerstoff des Rohproduktes an Si in Form von Siliciumdioxid gebunden war.¹

Man hätte:

Gesamtsilicium: 68.9%	davon freies Si: 32.9%	
	46.3 „	an O geb. 13.4 „
An N bzw. C geb. Si 22.6%		46.3%

In dem Körper entsprächen einander also:

$$22.6 \text{ Si}; \quad 10.5 \text{ C}; \quad 4.0 \text{ N};$$

daraus würde sich die Formel ergeben: Si:C:N = 2.80:3.06:1, d. h. nahe Si₃C₃N.

Der Prozentgehalt an Kohlenstoff und Stickstoff entspricht also sehr genau der Theorie, während der für Si etwas zu gering ist. Dies findet leicht und zwanglos eine Erklärung darin, daß wohl nicht aller Sauerstoff in dem Rohprodukt an Si, sondern daß derselbe teilweise auch an Al bzw. Fe gebunden war und dadurch, daß durch die verdünnte Kalilauge auch eine teilweise Zersetzung dieses Körpers unter Kieselsäureabspaltung eintrat, so daß der Gehalt an freiem Si etwas zu hoch gefunden wurde.

In den durch Erhitzen von Si in den Flammgasen eines Kohlefeuers erhaltenen Produkten ist also wahrscheinlich ein grün gefärbter Körper,



¹ Die Gegenwart von Kieselsäure in dem Rohprodukt verriet sich schon durch ein lebhaftes Aufbrausen desselben beim Versetzen mit Flußsäure.

ein Tricarbonsiliciumstickstoff vorhanden, der als Ammoniak aufgefaßt werden kann, in welchem die Wasserstoffatome durch die einwertige, schon von SCHÜTZENBERGER und COLSON vermutete Gruppe SiC — die Carbonsiliciumgruppe — ersetzt wird.

Unter dem anhaltenden Einfluß von starker Flußsäure geht dieser Körper unter Abspaltung von Stickstoff in das gleichfalls grüngefärbte Carbonsilicium, eine dem Carborund analog zusammengesetzte Verbindung, über.

Die Analyse des technischen Siliciums.

Im Verlaufe unserer Arbeiten sahen wir uns wiederholt genötigt, Analysen von technischem Silicium auszuführen. Die Schwierigkeiten, die uns dabei anfangs in den Weg traten, veranlaßten uns, auf diese für die Technik immerhin nicht unwichtige Materie etwas näher einzugehen.

In der Praxis werden, so viel wir in Erfahrung bringen konnten, heute ausschließliche Methoden angewandt, die eine Aufschließung des Si durch Schmelzen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien unter Zusatz von geeigneten Oxydationsmitteln (Salpeter, Natrium-superoxyd) zu erreichen suchen, während die Methoden, nach denen die Aufschließung durch Behandlung mit Alkalilösungen erfolgt, als veraltet angesehen werden können.

Das Analysenmaterial war in einer Achatreibschale feinst gepulvertes technisches Silicium von Jaice. Das untersuchte Material enthielt:



Aluminium war nur zu etwa 0.5% vorhanden. Es wurde zusammen mit Eisen bestimmt. Mangan fand sich nur in sehr geringer Menge (0.05%).

A. Aufschließung mit Atzkali im Nickeltiegel.

Etwa 0.5 g der Substanz wurden mit ca. 10 g chemisch reinem Ätzkali in einem geräumigen Nickeltiegel allmählich erwärmt. Es trat eine stürmische Entwicklung (Festhalten des Deckels!) von Wasserstoff auf, dem ein äußerst stechend riechendes Gas, das weißer Nebel bildete (SiH_4 ?), beigemischt war. Die in der Hitze dunkelgrüne, in der Kälte schmutzig gelbgrüne Schmelze löste sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade im Wasser bis auf einen schwarzen Rückstand (SiC) und braune Flocken von Eisenoxyd.

Die in der Kieselsäure enthaltenen Verunreinigungen wurden in folgender Weise bestimmt. Die mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtete Kieselsäure wurde mit Flußsäure behandelt und durch Erhitzen auf dem Sandbade Fluorsilicium abgeraucht, der noch feuchte Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen und der in der verdünnten Schwefelsäure unlösliche Teil als „Unaufgeschlossenes“ zur Gewichtskonstanz geglüht und gewogen. In dem Filtrat enthaltene kleine Mengen von Fe und Al wurden in bekannter Weise bestimmt.

Das salzsaure Filtrat der Kieselsäure wurde mit Soda neutralisiert und Eisen + Aluminium zur Trennung von aus dem Tiegel herrührendem Nickel heiß mit Natriumacetat gefällt, der Acetatniederschlag auf dem Filter in Salpetersäure gelöst und Eisen + Aluminium in üblicher Weise durch einen geringen Überschufs von Ammoniak als Hydroxyde gefällt und auf Eisen berechnet.

Aus dem schwach essigsauren Filtrat des Natriumacetat-Niederschlages wurde Nickel durch H_2S entfernt. In dem von Schwefelwasserstoff befreiten Filtrate des NiS-Niederschlages wurde Calcium aus ammoniakalischer Lösung, in bekannter Weise gefällt,¹ bestimmt.

Die umständliche Trennung von Eisen und Nickel ist ein Übelstand, der gegen die Verwendung von Nickeltiegeln in der Praxis spricht. Der Schweizer Verein analytischer Chemiker, Sektion Genf² schlägt deshalb die Verwendung von Kupfertiegeln vor, da sich CuS leichter von Fe trennt als Nickel. A. JOUVE³ empfiehlt Tiegel aus Nickel oder Ferronickel mit 10% Eisen. Bei Anwendung des letzteren Tiegelmateriales dürfte eine zuverlässige Eisenbestimmung kaum möglich sein.

Der Nickeltiegel wurde schon durch Ätzkali allein (ohne Zusatz von Oxydationsmitteln) stets angegriffen.

B. Aufschließung mit Ätzkali und Natriumsuperoxyd im Silbertiegel.

In einem geräumigen Silbertiegel wurden ca. 10 g reines Kaliumhydroxyd zusammengeschmolzen und hierauf 2 g Na_2O_2 eingetragen, wobei lebhaftes Aufschäumen eintrat. Schließlich wurde eine klare Schmelze erhalten, in welche nach dem Abkühlen ca. 0.5 g Si allmählich aus einem Wagegläschen zugegeben wurden. Das Ein-

¹ Vgl. TREADWELL, Quantitative Analyse 1907, S. 60.

² Chem. Zig. 1904, 689.

³ Revue chim. pure et appl. 10 (1907), 85. 87.

tragen des Si muß sehr sorgfältig geschehen, da die Reaktion sehr stürmisch verläuft. Die schließlicly erhaltene grüne Schmelze wurde von warmem Wasser gelöst unter Hinterlassung eines flockigen Niederschlages von Eisenhydroxyd und eines schwarzen Rückstandes von Karborund. Sie wurde mit chlorfreier Salpetersäure zersetzt, um event. von dem Tiegel herrührendes Silber in Lösung zu halten. Die Kieselsäure wurde durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure analog wie unter A. abgeschieden, gewogen und rektifiziert. Trotz Verwendung von chlorfreier Salpetersäure erwies es sich bei der Bestimmung der Verunreinigungen der Kieselsäure notwendig, auf Silber Rücksicht zu nehmen, da auch das alkoholisch gereinigte Ätzkali sehr häufig Chloride enthält.

Aus dem Filtrate der Kieselsäure wurde event. vorhandenes Silber mit Salzsäure entfernt und in dem mit Soda neutralisierten Filtrate Eisen + Aluminium mit Natriumacetat und hierauf (wie bei A.) mit Ammoniak gefällt.

Der Silbertiegel wurde bei einer Aufschließung gar nicht, bei mehreren anderen aber sehr stark angegriffen. Das Silber macht sich in der Analyse, besonders bei der Rektifikation der Kieselsäure sehr störend bemerkbar. Die Aufschließung gelingt nur bei größter Vorsicht und war in keinem Falle notwendig.

C. Aufschließung mit Kalium-Natrium-Carbonat und Natriumsuperoxyd im Silbertiegel.

Ca. 0.5 g der Substanz wurden mit 10 g sorgfältig getrocknetem KNaCO_3 und 2 g Na_2O_2 innig vermengt und allmählich erwärmt. Die Reaktion trat plötzlich ein und verlief sehr stürmisch. Der Silbertiegel wurde schließlicly bis zur Rotglut erhitzt; trotzdem konnte kein Schmelzfluß erhalten werden. Das Reaktionsprodukt war eine schmutzig trübe Masse.

Si, Fe, Al und Ca wurden genau wie bei B. bestimmt. Trotz des starken Erhitzens war die Aufschließung sehr unvollständig, so daß weitere Versuche in dieser Richtung nicht unternommen wurden.

D. Aufschließung mit Kalium-Natrium-Carbonat und Salpeter im Silbertiegel.

Ein inniges Gemenge von etwa 0.5 g Substanz, 10 g trockenem KNaCO_3 und 2 g KNO_3 wurde in einem Silbertiegel vorsichtig erhitzt. Schließlicly wurde eine graue Schmelze erhalten. Die Aufschließung war auch nach dieser Methode nicht ganz vollständig.

Der Silbertiegel wurde stark angegriffen; bei einer Aufschließung gingen z. B. etwa 20 mg Silber in die Schmelze.

E. Aufschließung mit Kalium-Natrium-Carbonat und Salpeter im Platintiegel.

1. Ca. 0.5 g der Substanz wurden mit 8 g sorgfältig getrocknetem KNaCO_3 und 2 g KNO_3 gründlich vermengt und das Gemisch zunächst mit kleiner, dann mit größerer Flamme vorsichtig erwärmt. Sobald die Reaktion an einer Stelle eingeleitet ist, pflanzt sie sich durch die ganze Masse hindurch fort, so daß der Tiegel von selbst ins Glühen gerät.

Die Schmelze war jetzt noch schmutzig grün gefärbt, eine klare grüne Schmelze wurde erst beim Erhitzen vor dem Gebläse erhalten. Der Platintiegel wurde stark angegriffen.

Bei einem zweiten Versuch wurde beim Eintreten der Reaktion der Platintiegel an einer Stelle vollständig durchgeschmolzen. Es rührte dies wohl davon her, daß ein Klümpchen Silicium, trotz vorherigem gründlichem Verrühren mit einem Platindraht, direkt an die Tiegelfwand zu liegen gekommen war.

2. In folgender Weise gelang es schließlich, die Reaktion so zu mäßigen, daß die Platintiegel nur mehr sehr wenig, oft kaum merklich, angegriffen wurden.

Für ca. 0.5 g Si wurden 10 g KNaCO_3 und nur $\frac{1}{2}$ g KNO_3 angewandt (diese Salpetermenge erwies sich zur Aufschließung dieses ziemlich karbonundhaltigen Produktes vollständig genügend). Die Hälfte des Salzgemisches wurde dazu benutzt, um die Tiegelfwandungen damit zu bekleiden, ein Verfahren, das, wie wir nachträglich erfahren, in der Praxis sich schon bewährt hat und neuerdings von LIMMER¹ wieder empfohlen wird. Dann wurde das Si und der Rest des Salzgemisches in den Tiegel gegeben und innig vermengt. Zweckmäßig gibt man oben darauf noch eine Salzdecke.

Bei der angegebenen Salpetermenge ist die Reaktion nicht mehr so heftig, daß der Tiegel von selbst ins Glühen gerät.

Man erhitzt anfangs vorsichtig, bis die starke Gasentwicklung (CO) beendet ist, und geht dann so lange aufs Gebläse, bis die Schmelze vollkommen klar geworden ist.

Auf diese Weise kann selbst Karborund vollständig aufgeschlossen werden, ohne daß man nennenswerte Mengen von Platin in die Schmelze bekommt.

¹ Chem. Ztg. 1908, 42.

Die Schmelze wurde im Tiegel selbst mit Salpetersäure (wegen Gegenwart von MnO_2 und Fe_2O_3) zersetzt und die rein weiße Kieselsäure, wie oben beschrieben, abgeschieden. Aus dem Filtrat wurde Platin in salzsaurer Lösung heiß mit Schwefelwasserstoff gefällt, Schwefelwasserstoff aus dem Filtrat durch Kochen verjagt, Eisen mit etwas konzentrierter Salpetersäure oxydiert und Eisen + Aluminium und Calcium wie oben bestimmt.

Zusammenstellung der Resultate von A—E.

Aufgeschlossenes mit	a) KOH im Ni-Tiegel			b) KOH + Na_2O_2 im Ag-Tiegel	c) KNaCO_3 + Na_2O_2 im Ag-Tiegel	d) KNaCO_3 + KNO_3 im Ag-Tiegel	e) KNaCO_3 + KNO_3 im Pt-Tiegel	
Si	88.01	88.72	87.72	88.18	86.94	91.20	91.10	92.22
Unaufgeschlossenes	4.67	4.78	5.06	4.34	7.67	0.48	—	—
Fe + Al ¹	{5.07 0.54	5.03	nicht best.	nicht best.	5.11	5.01	5.55	4.91
Ca	0.98	1.02	„	„	1.03	1.09	1.05	0.97
Mn	0.05	0.05	„	„	0.05	0.05	0.05	0.05

Der unaufgeschlossene Rückstand bestand aus dunkelgrauen, grünlichglänzenden Kryställchen von großer Härte. Unter dem Mikroskop waren die für Karborund charakteristischen mit prächtig blauer, grüner und gelber Farbe durchsichtigen Krystalle erkennbar. Daneben waren unregelmäßige graphitgraue Gebilde vorhanden, die im auffallenden Lichte lebhaft in den verschiedensten Farben glänzten.

Der unaufgeschlossene Rückstand wurde von den 4 Analysen A und B (Rückstand I) und den 2 Analysen C und D (Rückstand II) gemeinsam untersucht. Er war frei von Fe. Die Eisensilicide wurden also durch Schmelzen mit Ätzkali allein schon vollständig zersetzt. Der Si-Gehalt wurde durch Aufschließen mit Kalium-Natrium-Carbonat und Salpeter, wie bei E beschrieben, bestimmt.

Der Rückstand I enthielt 63.31% Si, der Rückstand II 41.86% Si. Für SiC würde sich berechnen 70.30% Si, für SiCO 50.35%, für SiO_2 47.02%. Die Zusammensetzung des Rückstandes I nähert sich also der des Karborunds, während der Rückstand II einen erheblich geringeren Siliciumgehalt aufweist.

¹ Von dem berechneten Fe wurden 2% für SiO_2 in Abzug gebracht.

Fasst man die entsprechenden Analysen zusammen unter Berücksichtigung des Siliciumgehaltes der unaufgeschlossenen Rückstände, so ergeben sich für Si folgende Werte:

	Analysen A. u. B. (1—4)	Analysen C. u. D. (5—6)	Analysen E. (7—8)
Im aufgeschlossenen Teil:	88.14%	88.92%	92.04% Si
Im unaufgeschlossenen Teil:	2.99 „	1.81 „	—
	<u>91.13%</u>	<u>90.73%</u>	<u>92.04% Si</u>

Die Analysen, bei denen keine vollständige Aufschliessung stattfand, führen demnach zu ca. 1% niedrigeren Werten für Silicium als jene, bei denen die Aufschliessung in einer Operation erfolgte.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß eine vollständige Aufschliessung in einer Operation nicht nur aus naheliegenden praktischen Gründen wünschenswert ist, sondern vor allem auch deshalb, weil sie allein eine zuverlässige Bestimmung des Si gestattet. Mit Sicherheit erzielt man eine vollkommene Aufschliessung nur vor dem Gebläse, weshalb die Anwendung eines Platintiegels erforderlich ist, den man in angegebener Weise in hohem Grade vor stärkeren Angriffen schützen kann.

München, Anorganisches Laboratorium der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1909.