ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXVII. Bandes drittes Heft.

Ueber Verbindungen des Siliciums mit Sauerstoff und Wasserstoff;

von *F. Wöhler*.

Die Körper, die den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachen, entstehen aus einer Verbindung von Calcium mit Silicium, deren Darstellungsweise und Zusammensetzung daher vorausgeschickt werden muß *).

Diese Verbindung wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Silicium mit Chlorcalcium und Natrium. Das zweckmäßigste Verhältniß scheint zu sein : 20 Grm. krySTALLISIRTES Silicium **), 200 Grm. geschmolzenes Chlorcalcium, 46 Grm. Natrium. Man verfährt auf folgende Weise : Das fein geriebene Silicium wird mit dem in einer heißen

*) Die Angaben in der vorläufigen Notiz CXXV, 255 sind nach dem Folgenden zu berichtigen.

**) Bei dem jetzigen niedrigen Preise des Aluminiums ist es am zweckmäßigsten, das Silicium hierzu durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Aluminium mit 5 Th. gepulvertem gewöhnlichem Glas und ungefähr 10 Th. Kryolith darzustellen. Der schwarze Regulus muß, zur Ausziehung des Aluminiums mit Salzsäure, gepulvert und das zurückbleibende Silicium zuletzt mit Flußsäure behandelt werden.

Reibschale gepulverten Chlorcalcium innig gemengt, das Gemenge in einen trockenen erwärmten Cylinder gegeben und ungefähr die Hälfte des Natriums, das man rasch in kleine Stückchen zerschneidet, unmittelbar hinzufallen gelassen. Die Masse wird dann in dem verschlossenen Cylinder durch Schütteln innig gemengt, und so auch die Oxydation des Natriums möglichst verhütet. Unterdessen hat man in einem gut ziehenden Windofen einen fehlerfreien hessischen Tiegel bis zum vollen Glühen gebracht. Auf seinen Boden schüttet man etwas geglühtes Kochsalz, legt darauf die andere Hälfte des Natriums als ganzes Stück, schüttet das obige Gemenge rasch und auf einmal darauf und auf dieses eine Lage gepulvertes, vorher geschmolzen gewesenes Kochsalz. Nachdem man die Masse rasch etwas zusammengedrückt und den Tiegel bedeckt hat, verstärkt man das Feuer, am Besten mit einem Gemenge von Coaks und Holzkohlen. Wenn man keine Natriumflamme mehr unter dem Deckel hervorbrennen sieht, unterhält man das Feuer noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang, indem man die Hitze bis ungefähr zum Schmelzpunkt des Roheisens steigert. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel; ist die Operation gut gelungen, so findet man das Kieselcalcium zu einem einzigen Regulus zusammengeschmolzen, von dem die Schlacke *) leicht abzulösen ist. Man hat ihn in einem trockenen, gut schließenden Gefäß zu verwahren.

Das so erhaltene Kieselcalcium hat folgende Eigenschaften: Es ist bleigrau, vollkommen metallglänzend, von grofsblättrigem krystallinischem Gefüge; auf der Oberfläche

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

der geschmolzenen Massen sind meist glänzende Krystallflächen zu bemerken, und einzelne kleinere Körner zeigten Flächen, die eine hexagonale Krystallform vermuthen lassen. An der Luft zerfällt es nach und nach zu einer Masse von kleinen, wie Graphit aussehenden metallglänzenden Blättern. Rascher, schon nach wenigen Stunden, geschieht dieß in Wasser unter nicht sehr starker, aber lange anhaltender Wasserstoffgasentwicklung. Das Wasser wird dabei alkalisch und enthält dann Natron, Kalkhydrat und etwas Chlorcalcium. Nach diesem Zerfallen hat die Substanz an Gewicht zugenommen und giebt bei der Analyse einen beträchtlichen Verlust, herrührend von Sauerstoff, den nebst Wasser ein Theil des Calciums und Siliciums aufgenommen hat, welche oxydirte Verbindung durch Wasser nicht vollständig ausgezogen wird.

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

Am merkwürdigsten ist das Verhalten des Kieselcalciums zu Chlorwasserstoffsäure, durch die es, wie weiter unten näher angegeben ist, unter heftiger Wasserstoffentwicklung in eine orangegelbe Substanz verwandelt wird. Aehnlich wirken verdünnte Schwefelsäure und selbst Essigsäure. Am heftigsten wirkt Flußsäure darauf, mit der ebenfalls die gelbe Substanz entsteht, die aber dann bald weiß wird und

verschwindet. In Wasserdampf zum Glühen erhitzt bleibt es unverändert.

Wie schon aus den obigen Angaben hervorgeht, enthält das Kieselcalcium aufser den Hauptbestandtheilen noch Natrium; es enthält aber stets auch Silicium frei beigemengt, welches offenbar die Eigenschaft hat, sich in der schmelzenden Masse, gleich wie in Aluminium und Zink, aufzulösen und beim Erstarren wieder auszukrystallisiren. Es enthält aufserdem Aluminium, Magnesium und Eisen, wenn die zur Darstellung angewandten Materialien nicht rein waren. Die Mengen dieser fremden Bestandtheile können sehr variirend sein, wie die folgenden Analysen zeigen. Diese geschahen auf die Weise, dafs die Substanz mit Salzsäure zersetzt, die entstandene gelbe Siliciumverbindung durch Ammoniak in Kieselsäure verwandelt, die Masse zur vollständigen Trockne abgedampft, wieder mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt und das Gemenge von Kieselsäure und freiem Silicium abfiltrirt wurde. Nach dem Glühen und Wägen wurde aus dem Gemenge die Kieselsäure durch Flufssäure ausgezogen. Das zurückbleibende Silicium ist krystallinisch, metallglänzend und wird weder durch Flufssäure noch durch Glühen an der Luft verändert. Aus der Lösung der basischen Metalle wurden diese auf gewöhnliche Weise abgeschieden. Zu den meisten Analysen wurden über 2 Grm. Substanz angewendet *).

Fünf Proben von verschiedener Darstellung gaben folgende Resultate :

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

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

Hierbei ist Folgendes zu bemerken : Erstlich scheint es ganz vom Zufall und von dem ungleichen Feuersgrad, den man nur ungefähr in der Gewalt hat, abzuhängen, wie viel Silicium frei, ungebunden bleibt, wie die so sehr abweichenden Mengen zeigen. Um dasselbe ebenfalls in Verbindung mit Calcium zu bringen, wurde ein krystallinischer Regulus mit blätterigem Bruche von Neuem mit Chlorcalcium und Natrium zusammengeschmolzen und zwar bei sehr starker Hitze. Der so erhaltene Regulus hatte eine sehr krystallinische Oberfläche, aber im Bruch war er nun feinkörnig, nicht mehr blätterig. Er zerfiel nicht in Wasser und entwickelte nur ganz schwach Wasserstoffgas. Er hatte nun die in IV. angegebene Zusammensetzung. Es sieht also aus, als ob in hoher Temperatur das Calcium das entstandene Chlornatrium wieder zersetze, dessen Natrium austreibe und so den Gehalt an freiem Silicium erhöhe.

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

Der gröfsere Aluminiumgehalt in IV. rührte aus Silicium, das mit Aluminium dargestellt und nicht vollständig genug gereinigt war. Denselben Ursprung hat das Eisen,

herrührend aus dem Zink, aus dem das Silicium krystallisirt war. Die kleineren Gehalte an Aluminium und Eisen stammen ohne Zweifel aus der Tiegelmasse.

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

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

Eine solche zuerst mit Wasser ausgelaugte Blättermasse wurde mit concentrirter Salpetersäure behandelt, die sich damit erhitzte und viel Kalk auszog, und darauf mit einer ziemlich concentrirten Kalilauge einen Tag lang unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, während dessen eine schwache Entwicklung von Wasserstoffgas stattfand. Die Kalilauge nahm dabei, wie erwartet wurde, ziemlich viel Kieselsäure auf, die freilich zum Theil wenigstens von freiem Silicium herrühren kann, das sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Kalilauge auflöst. Die so behandelte, gut ausgewaschene Masse, die ihr metallisches Aussehen durchaus nicht verändert hatte, wurde nun nochmals mit verdünnter Salpetersäure behandelt, gewaschen und getrocknet. Mit Salzsäure bildete sie noch wie vorher die gelbe Verbindung. Bei der Analyse gab sie das Resultat V., es

fand also hier kein Verlust statt, wie bei der Analyse der zerfallenen Masse ohne diese Behandlung.

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

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

Ich glaube also annehmen zu können, dafs der Hauptbestandtheil dieser Massen CaSi^2 ist, bestehend in 100 Theilen aus :

Calcium	41,7
Silicium	58,3.

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

Das *Silicon* wird auf folgende Weise dargestellt : Gröblich zerkleinertes oder in Wasser zu Blättern zerfallenes

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

Kieselcalcium wird mit rauchender Salzsäure übergossen in einem Gefäß, das in kaltem Wasser steht, um Erwärmung der Masse zu verhüten. Es tritt bald Wasserstoffentwicklung ein und das Kieselcalcium wird allmählig in Silicon verwandelt. Unter öfterem Umrühren, um den Schaum vollständiger mit der Säure in Berührung zu bringen, läßt man die Masse an einem dunkeln Ort mehrere Stunden lang stehen, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat. Man verdünnt sie dann mit dem 6- bis 8fachen Volum Wasser, filtrirt das Silicon möglichst vor dem Licht geschützt ab, wäscht es vollständig aus, preßt es zwischen Löschpapier und läßt es im leeren Raum über Schwefelsäure trocknen, indem man die Glocke mit einem schwarzen Tuch bedeckt hält.

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

entwickelt es, wiewohl nur langsam, Wasserstoffgas und wird blasser. Aber mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr bis zu 190° erhitzt, verwandelt es sich rasch und vollständig in weisse Blättchen von reiner Kieselsäure; das Rohr enthält dann comprimirtes Wasserstoffgas.

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

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

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

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

Dafs die Elemente des Silicons Silicium, Wasserstoff und Sauerstoff sind, liegt auf der Hand. Zunächst lag die Vermuthung nahe, dafs es ein neues wasserhaltiges Oxyd, ein Oxydul des Siliciums sei. Allein die Resultate der Analysen zeigten bald die Unhaltbarkeit dieser Vermuthung.

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

Sechs Analysen mit Silicon von verschiedener Bereitung gaben folgende Zahlen :

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

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

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

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

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

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

Diese wichtige Controle war leicht auszuführen. Bei einem Versuch gaben 0,4022 Grm. Silicon 436,6 CC. Wasserstoffgas bei $750,3^{\text{mm}}$ und 16° C. = 0,0351 Grm. Oder 100 Grm. gaben 8,72 Grm. Wasserstoff.

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

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

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

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

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

Ich denke, dafs eine von diesen Formeln die wahre Zusammensetzung dieses Körpers ausdrücken müsse, der jedenfalls dadurch von grossem Interesse ist, dafs er als eine nach Art der organischen Körper zusammengesetzte Verbindung betrachtet werden kann, in welcher das Silicium die Rolle des Kohlenstoffs in den organischen Körpern spielt. Vielleicht macht sie den Typus einer ganzen Reihe ähnlicher Körper aus, und es würde dann, ähnlich wie es bei dem Kohlenstoff der Fall ist, eine besondere Chemie des Siliciums in Aussicht stehen. Ob und wie viel vom Sauerstoff und Wasserstoff darin als Wasser enthalten, ob er also ein Hydrat ist, darüber läfst sich vorläufig nichts entscheiden.

Leukon. — Mit diesem Namen will ich die weifse Substanz bezeichnen, in welche das Silicon unter dem Einflufs des Lichts und Wassers verwandelt wird (siehe S. 265). Das Leukon behält hierbei die Form der Blättchen des Silicons bei. Es ist vollkommen farblos und scheint sich auch bei Luftzutritt unverändert zu erhalten. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verglimmt mit Zurücklassung von Kieselsäure, die durch Silicium hellbraun gefärbt ist. Beim Erhitzen in einer Röhre entwickelt es Wasserstoffgas, zuweilen auch etwas Kieselwasserstoffgas, mit Zurücklassung braun gefärbter Kieselsäure. Zu den Alkalien verhält es sich wie das Silicon, es entwickelt damit unter Schäumen

Wasserstoffgas. Das Wasser, unter dem es sich gebildet hat, enthält etwas davon aufgelöst, es entwickelt mit Ammoniak schwach Wasserstoffgas und reducirt Gold aus Goldchlorid.

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

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

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

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

Nach der Formel $\text{Si}^8\text{H}^6\text{O}^{10}$ müßte es enthalten

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

und 27,2 pC. Wasser geben.

Vergleicht man die Eigenschaften dieses Körpers mit denen des von Buff und mir beschriebenen Siliciumoxydhydrats, welches durch Zersetzung des Siliciumchlorürs mit Wasser erhalten wird *), so erkennt man eine so große Ähnlichkeit, daß man beide für identisch halten muß. Aus den Analysen des Siliciumoxydhydrats schlossen wir, daß es $3\text{SiO} + 2\text{HO}$ sei (oder $\text{Si}^2\text{O}^3 + 2\text{HO}$ nach $\text{Si} \approx 21$), welche Formel freilich nur 50 pC. Silicium voraussetzt.

*) Diese Annalen CIV, 101.

Indessen bekamen wir bei den meisten Analysen einen höheren Siliciumgehalt und wir hoben ausdrücklich hervor, daß wir bei den Analysen einiger Arten dieses Oxyds selbst 52,54 und 52,75 pC. Silicium fanden. Später analysirte ich noch Oxydarten, auf dieselbe Art entstanden, welche sogar 53,59 und 53,19 pC. Silicium gaben.

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

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

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

führt werden, daß Natrium, selbst bei dem Siedepunkt des Chlorürs, ohne Wirkung darauf ist.

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

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

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

Bei zwei anderen Bereitungen zeigte er diese Selbstentzündlichkeit nicht, aber er war auch dann nicht farblos, sondern gelblich, also mit Silicon gemengt. Er hatte aber die Eigenschaft, beim Erhitzen an einem Punkt sich zu entzünden und von selbst fortzuglimmen, und beim Erhitzen in einer Röhre eine reichliche Menge selbstentzündliches Kieselwasserstoffgas zu entwickeln, mit Hinterlassung von brauner Kieselsäure. In Betreff der Zusammensetzung kann man nur vermuthen, daß er mehr Wasserstoff enthält, als das Silicon. Die Analyse einer solchen nicht selbstentzündlichen gelblichen Probe gab 54,88 pC. Silicium. Wäre er $\text{Si}^8\text{H}^8\text{O}^{10}$, so müßte er 53,8 pC. enthalten. — Das Dasein dieses Körpers erklärt, warum man bei der Bereitung des Silicons mit nicht ganz concentrirter Salzsäure ein schwefelgelbes und nicht orange-gelbes Product erhält, das beim Erhitzen in einer Röhre Kieselwasserstoffgas entwickelt.

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

Uebergießt man gepulvertes Kieselcalcium mit einem großen Ueberschuß von wässeriger schwefliger Säure und mischt verhältnißmäßig nur wenig Salzsäure hinzu, so verwandelt es sich sehr bald, ohne Gasentwicklung, in einen röthlichbraunen, aus fast kupferfarbenen Blättchen bestehenden Körper. Die Flüssigkeit färbt sich dabei anfangs bräunlich und wird dann plötzlich milchig von abgeschiedenem Schwefel, der sich größtentheils von der entstandenen Verbindung abgießen läßt. Sie wurde, nachdem ein fernerer Zusatz von Salzsäure keine Veränderung mehr bewirkte, abfiltrirt und gewaschen, wobei sie indeß ihre Farbe veränderte und Schwefelwasserstoff entwickelte. Nach dem Pressen wurde sie im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet

und der darin enthaltene freie Schwefel mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Sie bildete nun ein hell bräunliches Pulver mit einem Stich ins Grünliche. Sie riecht beständig nach Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen an der Luft brennt sie wie Schießpulver ab, beim Erhitzen in einer Röhre explodirt sie äusserst heftig unter Feuererscheinung und Verbreitung des Geruchs nach Schwefelwasserstoff. Erhitzt man sie vorsichtig allmähig, so entwickelt sie Schwefelwasserstoffgas und der Rückstand explodirt dann nicht mehr. Er entwickelt aber nun in Wasser Schwefelwasserstoffgas, als ob sich Schwefelsilicium gebildet hätte, auf dessen Bildung vielleicht auch die Feuererscheinung beim plötzlichen Erhitzen beruht. Mit Ammoniak entwickelt sie sehr heftig Wasserstoffgas, indem sie sich in ein weisses Gemenge von Kieselsäure und Schwefel verwandelt.

Die Analyse mit einer offenbar veränderten unreinen Substanz gab 43,2 pC. Silicium. Wäre sie die dem vorigen entsprechende Schwefelverbindung = $\text{Si}^{\text{S}}\text{H}^{\text{S}}\text{S}^{10}$, so müfste sie 40 pC. Silicium enthalten.

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

Tellurige Säure in Salzsäure gelöst und mit so viel Wasser verdünnt, dafs eben Trübung eintreten will, verwandelt das Kieselcalcium in einen grauschwarzen Körper. Nach dem Trocknen ist er geruchlos, in einer Röhre erhitzt explodirt er nicht, giebt aber Wasserstoffgas und ein Subli-

mat von Tellur. Der Rückstand ist glänzend schwarz und scheint Tellursilicium zu sein, denn mit Ammoniak oder Natronlauge giebt er, unter Wasserstoffentwicklung, purpurrothe Lösungen von Tellur-Alkali. — Hier eröffnet sich also noch ein weites, fruchtbares Feld der Forschung.

Untersuchungen über die Dichtigkeit der
Dämpfe bei sehr hohen Temperaturen;
von *H. Sainte-Claire Deville* und *L. Troost* *).

Die Untersuchung der Analogien, welche die einfachen und die zusammengesetzten Körper unter einander zeigen, hat sehr große Fortschritte seit jener Zeit gemacht, wo Gay-Lussac's Volumgesetz ein neues System der Vergleichung aufzustellen gestattete, welchem man jeden Tag größere Wichtigkeit beilegt. Dumas hat durch die Angabe fruchtbarer Methoden, die Dampfdichte experimental zu bestimmen, dazu beigetragen, dem Volumgesetz eine Allgemeinheit zu geben, deren es in der ersten Zeit seiner Entdeckung entbehrte und welche durch Mitscherlich's Untersuchungen noch erweitert wurde. Einige Substanzen indessen schienen sich der aufgestellten Regelmäßigkeit zu entziehen, nicht wegen der durch Beobachtungen für sie gefundenen Dampfdichten, denn diese standen merkwürdigerweise zufällig in einem einfachen Verhältniß zu den nach der Theorie sich ergebenden Zahlen, sondern wegen dieses Verhältnisses, das ein von dem zu erwartenden verschiedenes war.

*) Compt. rend. LVI, 891.