Über die Darstellung von amorphem Silicium, Siliciumsulfid, Siliciumchlorid und von Sulfosilikaten.

Von

WALTHER HEMPEL und VON HAASY.¹

Mit 1 Figur im Text.

Sehr viele Schlacken, die bei hüttenmännischen Prozessen auftreten, haben die Eigentümlichkeit, beim Zusammenkommen mit flüssigem oder dampfförmigem Wasser Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Diese Eigenschaft ist durch die gewöhnliche Annahme, daß diese Produkte Schwefelcalcium enthalten, nicht zu erklären, da dieses ein in Wasser unlöslicher und durch Wasser nicht zerlegbarer Körper ist, wie die Untersuchungen über das Verhalten der Sodarückstände des LE-BLANC-Verfahrens gelehrt haben.

Von dem Gedanken ausgehend, daß möglicherweise Sulfosilikate in den Schlacken enthalten sein könnten, wurde eine Untersuchung unternommen, um diese bis jetzt noch nicht bekannten Verbindungen darzustellen. Hierbei war es nötig, die Darstellungsmethoden des amorphen Siliciums und des Siliciumsulfids einem eingehenden Studium zu unterwerfen. Es stellte sich dabei heraus, daß die in der Litteratur angegebenen Methoden zur Darstellung des amorphen Siliciums der Natur der Versuchsanordnung nach entweder nur in sehr kleinem Maßstabe ausgeführt werden können oder schlechte Ausbeute ergeben.

BERZELIUS giebt an, daß man Silicium darstellen kann, indem man Chlorsilicium oder Fluorsilicium über in einem Glasrohr erhitztes Kalium leitet oder indem man ein Gemisch von Kieselfluorkalium und metallisches Kalium in einem Eisenrohre erhitzt. Alle 3 Methoden eignen sich nicht für die Darstellung größerer Mengen von Silicium.

¹ Diese Arbeit ist ein Auszug der Inaugural-Dissertation des Dr. VON HAASY an der Universität Rostock.

Nach WÖHLER stellt man Silicium dar, indem man in einen glühenden eisernen Tiegel ein Gemisch von Kieselfluornatrium, Kochsalz und Natrium einträgt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt zur Entfernung des Natriumfluorids wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und das so gewonnene Silicium zuletzt noch mit wässriger Flußsäure behandelt. Das Verfahren leidet an dem Übelstand, daß das Natrium mit dem Kieselfluornatrium nicht innig genug gemischt werden kann und nach Beendigung der Reaktion gewöhnlich ein beträchtlicher Teil des reduzierten Siliciums verbrennt.

Nach GATTERMANN glüht man ein Gemisch von Quarzsand mit Magnesimpulver. CL. WINKLER hat gezeigt, daß es zweckmässig ist, entweder dem Reaktionsgemisch etwas Magnesia zuzusetzen oder den Quarzsand in Überschuss zu nehmen, um die Bildung von Siliciummagnesium zu vermeiden.

Aus dem Reaktionsprodukt kann Silicium durch Umschmelzen mit Zink direkt krystallinisch erhalten werden oder aber es wird behufs Entfernung von Mg und MgO in konzentrierte Salzsäure eingetragen und der Rückstand mit Flußsäure gereinigt.

Die Reinigung des reduzierten Siliciums ist jedoch wegen des Überschusses an Quarzsand sehr schwierig; die Ausbeuten sind gering.

WARREN leitet Fluorsilicium über erhitztes Magnesium, wodurch Silicium und Fluormagnesium gebildet wird. Das Verfahren giebt schlechte Ausbeuten, da das Fluormagnesium zu schwer schmelzbar ist.

Mannigfache Versuche, um die vorgeschlagenen Methoden zu verbessern, führten schliesslich zu dem im nachfolgenden beschriebenen Verfahren, welches gestattet, mit Leichtigkeit grössere Mengen von Silicium darzustellen.

Als Grundlage diente die schon von ST. CLAIRE-DEVILLE vorgeschlagene Reaktion von Fluorsilicium auf Natrium. Es ist dieselbe besonders geeignet, da sich Fluorsilicium leicht darstellen läßt und das Natrium billig und leicht schmelzbar ist.

Vorversuche lehrten, daß die Reaktion zwischen Fluorsilicium und Natrium bei einer Temperatur von 400—500° gut vor sich geht. Die Reaktion ist dabei so heftig, daß der Apparat eine Einrichtung haben muß, die verhindert, daß durch das Verschwinden des Fluorsiliciums eingesogene Luft mit dem Natrium in Berührung kommen kann. Zu diesem Zweck führt man die Reaktion am besten

in einem tiefen gußeisernen Tiegel aus, von der Einrichtung, wie Figur zeigt.

Als Fluorsiliciumentwickler dient ein Glasballon *A* oder ein gußeiserner Topf mit aufgeschliffenem Deckel von 5—6 Litern Inhalt, welcher in einem Sandbade auf einem gewöhnlichen Gasofen steht. Zur Entwicklung des Fluorsiliciums wird am besten ein Gemisch von 750 g Flußspat, 1125 g getrocknetem weißen Sand und 1500 g roher konzentrierter Schwefelsäure verwendet. Diese

Mischung giebt einen starken Gasstrom. Man ist nur genötigt, am Anfange das Sandbad etwas anzuwärmen, dann bleibt die Entwicklung 3—4 Stunden nahezu konstant. Von *A* gelangt das Gas durch die Glasröhre *a* in die Woulff'sche Flasche *B*. In *B* ist nur so viel Schwefelsäure, daß *a* ganz wenig in dieselbe hineinragt. *b* ist Druckmesser, um eine während der Operation eingetretene Verstopfung oder Undichtigkeit anzuzeigen. Aus der Woulff'schen Flasche geht das Fluorsilicium durch die rechtwinkelig gebogene Glasröhre weiter in den Eisentiegel *C*. Der Tiegel ist 21 cm hoch und hat 8 cm oberen inneren Durchmesser. 12 cm über dem Boden ist ein Eisenrohr *c* eingeschraubt. In dem Deckel desselben befindet sich ein doppelt gebogenes Eisenrohr.

Die Dimensionen des Tiegels gestatten gerade, das Reaktionsgemisch von 100 g Natrium Ausgangsmaterial zu fassen. Das in den Tiegel eingeschraubte fingerdicke Eisenrohr *d* hat eine Länge

von 18 cm. Dieselbe ist so ausprobiert, daß beim Erhitzen des Tiegels *C* die am Ende der Röhre angebrachte Gummiverbindung g_3 nicht mehr Gefahr läuft, anzubrennen.

Die Länge des in den Deckel eingeschraubten Eisenrohres *r* bis zum rechten Winkel ist 21 cm. Der innere Durchmesser dieser Röhre beträgt 1.2 cm.

Im Manometer *M*, das aus einer gewöhnlichen, nicht zu engen, U-förmig gebogenen Glasröhre besteht, befindet sich als Sperrflüssigkeit Petroleum, welches über Natrium gestanden hat; aber nur so viel, daß gerade der hydraulische Abschluß erreicht ist.

Bei g_1 , g_2 , g_3 sind Gummiverbindungen, um die Zusammenstellung des Apparates zu erleichtern.

Ist der Apparat so zusammengesetzt, wie ihn die Figur andeutet, so bringt man in den Ballon *A* die gewogene Menge Schwefelsäure und dann erst das gut durchgearbeitete Gemenge von Flußspat und Sand, weil anderenfalls das Gemisch von Sand und Flußspat an den Ballonwänden ankleben würde. Nach dem Eintragen desselben wird der Ballon einige Male kräftig durchgeschüttelt und mit der Woulff'schen Flasche in Verbindung gebracht. Die Gasentwicklung beginnt sofort und wird durch Anwärmen zu einer lebhaften gesteigert. Zu gleicher Zeit erhitzt man mit einem Bunsenvierbrenner den Eisentiegel *C* mit aufgesetztem Deckel, aber noch ohne Sperrflüssigkeit im Manometer, um die Eisengefäße ganz trocken zu bekommen. Sobald sich weiße Dämpfe im Manometer zeigen, bringt man die Sperrflüssigkeit in dasselbe und wartet, bis die Dämpfe ganz dicht austreten. Inzwischen ist der Tiegel *C* so heiß, daß er am Boden schwach glüht. Ist dieser Punkt erreicht, so hebt man auf kurze Zeit den Deckel, wirft von den vorher abgewogenen 100 g Natrium ein Stückchen von ungefähr 1 g rasch hinein und schließt wieder. Nach ungefähr 1—2 Minuten zeigt das Manometer Unterdruck. Nun muß man warten, bis sich wieder Überdruck einstellt und beim Manometer dichte weiße Dämpfe austreten. Dann wirft man wieder ein Stückchen Natrium hinein u. s. w. Je voller der Tiegel, um so länger dauert es, bis Reaktion eintritt, so daß man im ganzen zur Umsetzung von 100 g Natrium vom ersten Einwurf an gerechnet rund 3 Stunden braucht.

Nach dem letzten Eintragen wird im Fluorsiliciumstrom erkalten gelassen, bis der Tiegel *C* Zimmertemperatur angenommen hat, was 2—3 Stunden dauert. Aus dem kalten Tiegel stößt man das dunkelbraun aussehende, stark nach Fluorsilicium riechende,

poröse Reaktionsgemisch mit einem Steinmeißel heraus, pulvert es rasch ganz grob in einer Porzellanreibschale und bringt es in eine trockene, vorher gewogene Büchse.

Wenn die Darstellung in einem gut ziehenden Abzug ausgeführt wird, so hat man nicht im mindesten unter dem Fluorsiliciumgeruch zu leiden.

Der Gasballon kann 3—4 mal benutzt werden, wenn er sofort nach beendigem Versuch mit Wasser gereinigt wird.

Andernfalls erstarrt die Masse, so daß sie später nicht mehr entfernt werden kann. Gufseiserne Töpfe lassen sich zu einer sehr großen Anzahl von Operationen verwenden, ohne daß sie schadhafte werden.

Das so erhaltene Reaktionsgemisch ist aber nicht, wie DEVILLE annimmt, ein Gemenge von Silicium und Fluornatrium, sondern enthält neben diesem sehr große Mengen von Na_2SiF_6 , da NaF ein sehr gutes Absorptionsmittel für SiF_4 ist. Dieser Umstand ist die Ursache, daß es nicht möglich ist, direkt aus dem Reaktionsgemisch durch Kochen mit Wasser oder Säuren Silicium darzustellen. Das Kieselfluornatrium ist ein so sehr schwer löslicher Körper, so daß bei dieser Art das Reinigungsverfahren immer enorm große Mengen von Silicium oxydiert werden, so daß die Ausbeuten ganz unbefriedigende sind. Ebenso ist es unmöglich, aus diesem Produkt durch Erhitzen und Überleiten von Chlor Chlorsilicium darzustellen.

Nach sehr vielfachen Versuchen, die zu keinem Resultat führten, zeigte es sich, daß die einfachste Methode, um aus diesem Reaktionsgemisch das Silicium zu gewinnen, darin besteht, daß man es mit so viel Natrium und Aluminium zusammenschmilzt, daß das Natrium gerade genügt, um das vorhandene Na_2SiF_6 zu NaF und Si umzusetzen und das Aluminium ausreicht, um die Gesamtmenge des Siliciums zu lösen. Während bei dem WÖHLER'schen Schmelzprozesse, wo nur Na_2SiF_6 und Na zusammengeschmolzen wird, erhebliche Mengen des gebildeten Siliciums verbrennen, ist dies bei diesem Schmelzprozesse nicht der Fall, da die Masse große Quantitäten von NaF enthält und nur relativ wenig Si beim Schmelzen zu reduzieren ist.

Die Reaktion wird zweckmäßig in folgender Weise ausgeführt:

Zunächst berechnet man, wie viel Natrium zur Zersetzung des absorbierten SiF_4 dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden muß. Ein Eisentiegel von den im Vorhergehenden angegebenen Dimensionen faßt bequem das aus 100 g Natrium gebildete Reaktions-

gemisch. Das was das Reaktionsgemisch mehr als 213 g wiegt, muß als SiF_4 in Rechnung gesetzt werden.

Will man reaktionsfähiges, amorphes Silicium darstellen, so wählt man die Menge des anzuwendenden Aluminiums so, daß die Silicium-Aluminiumlegierung 15 bis höchstens 16.5% Si erhält. Macht man die Legierung höherprozentig an Siliciumgehalt, so wird viel krystallisiertes Silicium gebildet, was weniger leicht reagiert. Das Aluminium wird am besten in Form ganz kleiner Schnitzel aus Aluminiumblech angewendet. Diese werden mit der gewogenen Menge Natrium, was ebenfalls in kleine Stückchen geschnitten ist und sich aus dem gefundenen SiF_4 -Gehalt der Reaktionsmasse berechnet, gemischt und die so vorbereitete Masse portionsweise in einen hellrotglühenden hessischen Tiegel gebracht, in welchem sich schon eine kleine Menge von geschmolzenem Aluminium befindet.

Den Ofen füllt man so weit mit Holzkohlen und Koks an, daß der Tiegel bis zum oberen Rand sich in der Glut befindet.

Zum Eintragen hebt man auf kurze Zeit den Deckel, wirft von dem Gemisch einen Blechlöffel voll hinein, schließt wieder rasch und wartet, bis die Reaktion, die man deutlich hören kann, vorüber ist, bevor man die nächste Portion hineinbringt u. s. w. Wenn das gesamte Gemisch sich im Tiegel befindet, deckt man den Ofen gut zu, legt event. noch etwas Koks nach und wartet, bis die Temperatur so weit gestiegen ist, daß große Natriumflammen aus dem Tiegel herausbrennen. Dann wird derselbe mit Hilfe einer großen Zange aus dem Ofen herausgehoben, einige Male vorsichtig auf den Boden aufgeklopft, um die Trennung der metallischen Masse von der Schlacke zu vervollständigen, und erkalten gelassen. Die dünnflüssige Schlacke ist sowohl während des Schmelzprozesses als auch beim Erkalten ein Schutz gegen das Verbrennen von Silicium.

Nach dem Erkalten muß der Tiegel zerschlagen und der Regulus sorgfältigst mechanisch von der anhaftenden Schlacke getrennt werden, was keine Schwierigkeit bietet. Den Regulus löst man in Salzsäure (2 Volumteile Wasser auf 1 Volumteil konzentrierter Salzsäure; bei stärkerer Konzentration wird die Wasserstoffentwicklung zu heftig), das Aluminium geht in Lösung und das Silicium bleibt zurück. Dasselbe wird abgesaugt und noch einmal mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht, hierauf wieder abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bis keine Salzsäure mehr nachzuweisen ist, und bei 130° getrocknet. Das auf diese Art dargestellte Silicium besitzt graublaue Farbe. Sein Kieselsäuregehalt schwankt zwischen 3 und 4%.

Will man das Silicium ganz rein haben, so braucht man es nur mit Flußsäure abzurauchen, wobei allerdings auch wieder etwas Silicium verloren geht.

Die Ausbeute schwankt zwischen 90—95% an Silicium, welches noch 3—4% SiO_2 enthält.

Durch das Abrauchen mit Flußsäure geht die Farbe von bleigrau in braun über und die Ausbeute verringert sich auf 60—62% der theoretischen.

Es ist so möglich, ein sehr stark reaktionsfähiges Silicium herzustellen, welches schon beim gelinden Erhitzen in der Luft zu Kieselsäure verbrennt.

Durch Zusammenschmelzen relativ größerer Mengen von Silicium mit weniger Aluminium gelang es, eine Legierung der beiden Elemente herzustellen, die 22.5% Silicium enthielt; das daraus gewonnene Silicium war aber weniger reaktionsfähig. Die Gesamtausbeute an Silicium betrug nur 50%. Hierdurch ist der Beweis erbracht, daß das Silicium genau wie der Kohlenstoff im Eisen ebenfalls in mehreren Modifikationen in seinen Legierungen mit Aluminium auftritt.

Um die beiden so erhaltenen Modifikationen des Siliciums auf ihre Reaktionsfähigkeit zu prüfen, wurde die Temperatur bestimmt, bei welcher dieselben anfangen, im Chlorstrom zu verbrennen.

In einer Verbrennungsröhre wurden zwei Porzellanschiffchen gebracht, von denen das eine mit dem aus 16.5% igem, das andere mit aus 22.5% igem Aluminiumsiliciumlegierung erhaltenen Silicium gefüllt war. Zwischen beiden Schiffchen war ein Thermometer so angebracht, daß es auf der dick mit Magnesia belegten Eisenblechröhre, welche zur Unterstützung des Glasrohres diente, dicht neben der Verbrennungsröhre stand. Dann wurde Chlor über das Silicium geleitet und die Röhre erhitzt. Hierbei zeigte sich, daß das amorphe Silicium aus der 16.5% igen Legierung bei 280° zu brennen anfang, während das krystallinische sich erst bei 340—350° entzündet. Vergleichende Versuche, wo einmal das erhaltene Silicium im Wasserstoffstrom, das andere Mal einfach in Luft bei 150° getrocknet wurde, lehrten ferner, daß bei dieser Temperatur durch Luft keine Oxydation zu Kieselsäure erfolgt. Hingegen zeigte sich, daß Flußsäure nicht nur die beigemischte Kieselsäure als Fluorsilicium verflüchtigt, sondern auch das Silicium unter Bildung von Fluorsilicium und Siliciumwasserstoff sehr erheblich angreift.

Zum Zweck der Analyse des erhaltenen Siliciums verfährt man

am besten in der Weise, daß man es im Chlorstrom erhitzt und den Teil wiegt, der nicht als SiCl_4 verflüchtigt werden kann.

Darstellung des Siliciumsulfids.

FREMY giebt an, daß beim Glühen eines Gemisches von Kohle und Kieselsäure in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas Siliciumsulfid gebildet wird.

PIERRE stellt zunächst Siliciumchlorhydrosulfid, SiCl_3SH , aus Siliciumchlorid und Schwefelwasserstoff dar, welches bei der Destillation in Schwefel und Schwefelsilicium zerfällt.

SABATIER leitet Schwefelwasserstoff über weißglühendes krystallisiertes Silicium.

BERZELIUS verbrennt Silicium in Schwefeldampf bei Weißglut.

Unsere Versuche lehrten, daß alle 3 Methoden in der Form, wie sie in der Litteratur angegeben sind, keine oder sehr schlechte Ausbeuten gaben.

Die Methoden von FREMY, PIERRE und SABATIER halten wir für sehr unzweckmäßig; vielfach abgeänderte Versuche haben schließlich dazu geführt, einen Weg zu finden, auf welchem man durch direkte Vereinigung des Schwefels und Siliciums Schwefelsilicium leicht darstellen kann. Derselbe besteht darin, daß man amorphes, reaktionsfähiges Silicium, möglichst innig mit der 3 fachen Menge Schwefel gemischt, in einem hessischen Tiegel bei 150° zusammenschmilzt und die so erhaltene Masse in einen auf Rotglut erhitzten hessischen Tiegel, auf welchen mittels Wasserglas und Braunstein ein weites Porzellanrohr angekittet ist, portionenweise einträgt. Eine Minute nach dem Eintragen erfolgt dann unter deutlich hörbarer Reaktion die Vereinigung der Bestandteile. Erfolgt die Reaktion sofort, so ist die Temperatur zu hoch; man muß sie dann erniedrigen.

Nach vollendetem Eintragen wird die Temperatur etwas erhöht zum Zweck der Trennung des überschüssigen Schwefels von dem gebildeten Schwefelsilicium. Nach dem Erkalten der Reaktionsmasse ergibt sich eine zusammengeschmolzene Masse von SiS_2 , auf welcher in scharf getrennter Schicht der Schwefel sitzt, so daß er leicht mechanisch getrennt werden kann. Das so dargestellte Siliciumsulfid ist 92—95%ig mit einer Ausbeute von 80—90% des angewendeten Siliciums. Die Verunreinigungen bestehen aus unverbundenem Silicium und Kieselsäure, die wahrscheinlich zum größten Teil aus dem Tiegelmaterial stammt. Aus diesem Rohsiliciumsulfid

kann leicht chemisch reines Siliciumsulfid dargestellt werden durch Sublimation bei heller Rotglut unter vermindertem Druck in einer Porzellanröhre. Zu diesem Zweck bringt man das Produkt in eine auf der einen Seite geschlossenen Porzellanröhre, die man auf der anderen Seite mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versieht. In die eine Bohrung des Stopfens steckt man ein knieförmig gebogenes langes Glasrohr, welches man in Quecksilber taucht, in die andere eine Glasröhre, welche, durch dazwischen gelegte Chlorcalciumröhren getrennt, mit einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpen in Verbindung steht. Bei einem Druck von 60 mm Quecksilbersäule erfolgt dann beim Erhitzen die Sublimation ohne Schwierigkeiten.

Nach dem Erkalten der Röhre findet sich das SiS_2 in schönen langen, weissen Nadeln, scharf getrennt von einem orangeroten Körper, der aus SiS besteht, und dem nichtflüchtigen Si und SiO_2 .

Darstellung von Siliciumchlorid.

Vielfache Versuche lehrten, daß von allen vorgeschlagenen Methoden das direkte Erhitzen amorphen Siliciums im Chlorstrom die besten Ausbeuten liefert. Die Vereinigung erfolgt bei mäßiger Rotglut sehr leicht; es wurden Ausbeuten von etwa 98% erhalten.

Die GATTERMANN'sche Methode hat sich trotz ihrer Einfachheit nicht als zweckmässig erwiesen, da die Ausbeuten trotz sorgfältiger Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen unbefriedigende sind.

Darstellung von Sulfosilikaten.

WÖHLER hat eine Sulfokieselsäure von der Zusammensetzung $\text{H}_3\text{Si}_4\text{S}_6$ dargestellt. Die Ortho- und Metasulfokieselsäuren und deren Salze sind völlig unbekannt.

Eine große Zahl fehlgeschlagener Versuche führte schliesslich zur Darstellung des Na_2SiS_3 in der Weise, daß man zuerst durch Zusammenschmelzen von metallischem Natrium mit Schwefel in einem mit kieselsäurefreier Kohle ausgekleideten hessischen Tiegel reines Schwefelnatrium darstellt und dieses dann mit der quantitativen Menge SiS_2 in einem Porzellantiegel durch Zusammenschmelzen zur Vereinigung bringt.

Die Kohlenauskleidung der Tiegel wird in der Weise hergestellt, daß man Holzkohlenpulver mit Stärkekleister zu einem steifen Brei anrührt und damit die Innenseite der Tiegel mit einer etwa 3 mm dicken Schicht überzieht. Hierauf werden die Tiegel bei

110—120° getrocknet, mit kleinen Holzkohlenstücken angefüllt und geschlossen zur Rotglut erhitzt. Die so hergerichteten Tiegel zeigen eine Menge Löcher in der Auskleidung. Um diese zu füllen, gießt man in den Tiegel eine konzentrierte Lösung von Zucker und stellt dieselben in Exsiccatoren, die man so lange evacuirt, bis in der Zuckerlösung keine Luftblasen mehr aufsteigen. Dann wird die Lösung ausgegossen, der Tiegel nochmals getrocknet und geglüht.

Die Analyse des so dargestellten metasulfokieselsauren Natrons ergab:

	I	II
S als H_2S mit HCl entwickelbar	51.2	46.2
S als solcher ausgeschieden	4.2	9.06
Si „ „ „ „	16.1	16.08
Na „ „ „ „	28.4	28.47
	<hr/> 99.9	<hr/> 99.81

Es ist eine braunschwarze Masse, die beim Übergießen mit Wasser in heftigster Weise Schwefelwasserstoff entwickelt; dabei löst sich die Masse vollständig in Wasser. Die so erhaltene Lösung entwickelt auf Zusatz von Säuren keinen Schwefelwasserstoff mehr.

In ganz gleicher Weise wurde versucht, die Sulfosilikate des Magnesiums, Aluminiums und Eisens darzustellen, wobei sich herausstellte, daß diese Verbindungen, entsprechend deren Carbonaten, durch Glühen in SiS_2 und zurückbleibendes Schwefelmetall zerlegt werden können. Führt man die Versuche in kieselsäurehaltigen Gefäßen aus, so erhält man stark mit Kieselsäure verunreinigte Produkte.

Quantitative Untersuchung von schwefelhaltigen Silikaten, Schlacken u. s. w. auf ihren Gehalt an Sulfosilikaten.

Bringt man Sulfosilikate mit Chlor zusammen, so beobachtet man schon in der Kälte eine sehr starke Einwirkung. Unter starker Wärmeentwicklung entstehen weiße Nebel von Chlorschwefel und Siliciumchlorid. Es ist hierdurch ein Weg gegeben, um Silikate auf ihren Gehalt an Sulfosilikaten zu untersuchen. Zu diesem Zwecke bringt man dieselben in eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glas, welche mit geeigneten, mit verdünnter Salzsäure gefüllten Vorlagen versehen sind.

Über die fraglichen Substanzen wird zuerst in der Kälte, später bei Rotglut Chlor geleitet, die in den Vorlagen ausgeschiedene

Kieselsäure wird in gewöhnlicher Weise aufgesammelt und nach dem Glühen durch Verflüchtigung mit Flufssäure bestimmt.

Ein Blindversuch ergab, dafs bei den Manipulationen an sich keine Spur von Kieselsäure zu erhalten war.

Auf vorstehend beschriebene Weise wurden der Reihe nach behandelt:

1. Ultramarin (vorher scharf getrocknet).

3 g Substanz lieferten 3.4 mg SiO_2 , dies entspricht 5.21 mg SiS_2 oder 0.174% SiS_2 .

2. Hochofenschlacke aus Kladno.

Bei dieser wie auch bei den folgenden Substanzen mufste wegen des Wassergehaltes, welches durch oberflächliche Zersetzung der Silikate in chemisch gebundener Form vorhanden ist, zuerst durch mäfsiges Erhitzen in trockenem HCl-Strom getrocknet werden.

15 g Substanz lieferten viel Wasser und 4.2 mg SiO_2 ; dies entspricht 6.47 mg SiS_2 oder 0.043% SiS_2 .

3. Älterer Lavastrom vom Vesuv.

15 g Substanz lieferten viel Wasser und 0.7 mg SiO_2 ; dies entspricht 1.073 mg SiS_2 oder 0.007% SiS_2 .

4. Hochofenschlacke (sehr stark CaS-haltig).

15 g Substanz lieferten viel Wasser und 0.9 mg SiO_2 ; dies entspricht 1.38 mg SiS_2 oder 0.009% SiS_2 .

5. Kupferspurstein.

5 g Substanz lieferten viel Wasser und 2.5 mg SiO_2 ; dies entspricht 5.37 mg SiS_2 oder 0.107% SiS_2 .

6. Hochofenschlacke aus Cainsdorf.

15 g Substanz lieferten viel Wasser und 10.5 mg SiO_2 ; dies entspricht 15.64 mg SiS_2 oder 0.104% SiS_2 .

Wenn diese Versuche auch nicht einwandfrei sind, so lassen sie es doch wahrscheinlich erscheinen, dafs das Ultramarin, die Lava vom Vesuv und viele Schlacken Sulfosilikate enthalten.

Es ist wahrscheinlich, dafs das Auftreten mancher Schwefelquellen in der Natur durch die Zersetzung von sulfosilikathaltigen Gesteinen hervorgerufen wird.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1899.