Über Calciumsilicide und deren Aufnahmefähigkeit für Stickstoff.

Von

A. KOLB.

Das Verhalten des Calciums gegen Stickstoff hat mich veranlaßt, einige Verbindungen dieses Metalles in gleicher Richtung zu untersuchen. Die Versuche wurden mit dem Calciumsilicid, von dem jedenfalls die Fähigkeit zu erwarten war, Stickstoff bei höherer Temperatur aufzunehmen, begonnen, weil die andere Komponente für sich allein auch hierzu imstande ist. Herr RICHARD FORMHALS hat auf meine Veranlassung diese Arbeit unternommen. Im nachstehenden soll ein Auszug aus seiner Dissertation mitgeteilt werden. Die bisher bekannten Darstellungsmethoden¹ für Calciumsilicid liefern ein unreines und für unsere Zwecke ungeeignetes Material. Wir gingen deshalb von metallischem Calcium und reinem Silicium aus, von denen uns ersteres von den Elektrochemischen Werken Bitterfeld in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt wurde. Die Zusammensetzung des Silicids wurde von den genannten Autoren gewöhnlich durch die Formel CaSi_2 ausgedrückt. Es überraschte uns daher etwas, als wir bei unserem Silicid nach der Analyse zu einer anderen Formel gelangten. Die Eigenschaften desselben waren indessen keine wesentlich anderen. Es mußte deshalb die Untersuchung in drei Abschnitte zergliedert werden, von denen sich der erste mit der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Silicids, der zweite mit den daraus erhältlichen Silikonen und der dritte schließlich mit der Aufnahmefähigkeit des Silicids für Stickstoff befaßte. Nach Beendigung der Untersuchung des Silicids erschien die Mitteilung von S. TAMARU² über Silicium-Calciumlegierungen.

¹ WÖHLER, *Lieb. Ann.* 125, 255; 127, 257. — DE CHALMOT, *Am. Chem. Journ.* 18 (1896), 314; *Zeitschr. f. Elektrochem.* 3, 83. — BRADLEY, *Chem. News* 82, 149. — MOISSAN und DILTHEY, *Ber.* 35, 1106. — JÜNGST und MEWES, D.R.P. 157615; *Centrbl.* 1905 I, 194. — GOLDSCHMIDT, D.R.P. 199193, *Centrbl.* 1908 II, 271 und D.R.P. 204567; *Centrbl.* 1909 I, 112; Soc. générale d'électro-chimie de Bozel, D.R.P. 206785; *Centrbl.* 1909 I, 1126.

² *Z. anorg. Chem.* 62, 81—88.

Der Autor suchte die Frage der Zusammensetzung auf dem Wege der thermischen Analyse zu entscheiden und stellte hierbei fest, daß flüssiges Calcium und flüssiges Silicium miteinander in allen Verhältnissen mischbar sind, und daß bis etwa 35% Si sich praktisch reines Silicium ausscheidet, das bei 990° mit der etwa 35% Si-haltigen Schmelze die Verbindung CaSi_2 zu bilden scheint. Weitere Verbindungen von Calcium und Silicium konnte TAMARU nicht konstatieren, stellt aber deren Existenz nicht als ausgeschlossen hin.

Darstellung der Silicide.

Das verwendete Calcium enthielt 96—97% reines Ca, etwa 1% CaO , 1.2% Fe und Al, etwas SiO_2 und manchmal auch etwas Kohle. Das Silicium war rein. Durch Zusammenschmelzen von Silicium und Calcium konnten zwei Silicide erhalten werden, je nachdem die eine oder die andere Komponente im Überschuß verwendet wurde. Das aus Calcium und überschüssigem Silicium erhaltene Produkt, das in seinen Eigenschaften mit dem WÖHLERSchen Silicid übereinstimmte, soll weiterhin mit Silicid I, das andere mit überschüssigem Calcium erhaltene Produkt mit Silicid II bezeichnet werden.

Silicid I. Beim einfachen Zusammenschmelzen der beiden Komponenten in dem der Formel CaSi_2 entsprechenden Verhältnis bleibt viel Silicium unverbunden, denn der Körper enthält mehr Calcium, als die Formel verlangt. Außerdem war kein konstantes Produkt auf diese Weise zu erhalten, dagegen ließen sich auf die folgende Art annähernd gleiche Produkte darstellen. Das Calcium wurde in möglichst dünne Blättchen ausgeschlagen und in einem Porzellantiegel in überschüssiges, fein pulverisiertes Silicium eingebettet. In den Tiegel wurde ein kräftiger Wasserstoffstrom geleitet. Da die Reaktion erst bei ziemlich hoher Temperatur vor sich geht, so muß zur Einleitung der Reaktion mit dem Gebläse erhitzt werden. Die Vereinigung geht unter Feuererscheinung vor sich, wobei die Masse bis zur Weißglut kommt. Nach dem Erkalten befindet sich in dem Tiegel eine Schlacke, die sich sehr leicht durch Auslesen, grobes Pulverisieren und Absieben von dem überschüssigen Silicium trennen läßt. Bei Anwendung von aluminiumhaltigem Silicium schmolz das Silicid sehr schön zusammen und erstarrte dann krystallinisch. Die so gewonnenen Silicide enthielten 45—49% Ca, sie wurden einzeln analysiert und die gleichen

Produkte miteinander gemischt. Die Analyse erfolgte in der Art, daß die pulverisierte Substanz im Tiegel an der Luft verglüht und dann mit reinem Natriumhydroxyd geschmolzen wurde. In der Schmelze ist sodann auf die übliche Weise Si und Ca bestimmt worden.

Auf diese Weise wurden folgende Werte gefunden:

1. 0.2303 g angew. Substanz ergaben $0.2556 \text{ g SiO}_2 = 52.18\% \text{ Si}$
 $0.1487 \text{ g CaO} = 46.16\% \text{ Ca}$
 $0.0030 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 0.91\% \text{ Fe}$

0.1053 g Substanz entwickelten beim Kochen mit Salzsäure und darauffolgend mit Natronlauge insgesamt 106.8 ccm Wasserstoff von 0° und 760 mm, 1 g demnach 1.014 l.

2. 0.1214 g angew. Substanz ergaben $0.1270 \text{ g SiO}_2 = 49.19\% \text{ Si}$
 $0.0808 \text{ g CaO} = 47.58\% \text{ Ca}$
 $0.0019 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 1.09\% \text{ Fe}$
3. 0.1223 g angew. Substanz ergaben $0.1258 \text{ g SiO}_2 = 48.37\% \text{ Si}$
 $0.0820 \text{ g CaO} = 47.93\% \text{ Ca}$
 $0.0017 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 0.97\% \text{ Fe}$
4. 0.1329 g angew. Substanz ergaben $0.1395 \text{ g SiO}_2 = 49.36\% \text{ Si}$
 $0.0880 \text{ g CaO} = 47.34\% \text{ Ca}$
5. 0.1653 g angew. Substanz ergaben $0.1828 \text{ g SiO}_2 = 52.0\% \text{ Si}$
 $0.1055 \text{ g CaO} = 45.63\% \text{ Ca}$
6. 0.1048 g angew. Substanz ergaben $0.1156 \text{ g SiO}_2 = 51.86\% \text{ Si}$
 $0.0655 \text{ g CaO} = 44.68\% \text{ Ca}$
 $0.0014 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 0.93\% \text{ Fe}$

0.1088 g Substanz entwickelten nacheinander mit Salzsäure und Natronlauge gekocht 112.0 ccm Wasserstoff von 0° und 760 mm, 1 g demnach 1.03 l.

Für die Beurteilung der Reinheit eines Silicids kommt außer der Menge der einzelnen Bestandteile noch die Menge Wasserstoff in Betracht, die durch das Silicid bei seiner völligen Zersetzung entwickelt wird. Diese Wasserstoffmenge wurde auf folgende Weise ermittelt:

Fein gepulvertes Silicid wurde in ein kleines trockenes Kölbchen eingewogen und das Kölbchen mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen, durch dessen eine Bohrung ein Tropftrichter mit eingeschliflenem Gaszuführungsrohr führte. Durch die andere Bohrung ging ein Gasableitungsrohr, das mit einem für Stickstoffbestimmungen gebräuchlichen Gasabsorptionsapparat in Verbindung stand. In den

Apparat wurde Kohlensäure geleitet und dadurch die Luft vertrieben. Dann wurde mit Hilfe des Tropftrichters konzentrierte Salzsäure in das Kölbchen gegeben, wobei sich das Silicid unter Bildung von Silikonen und Wasserstoff resp. Siliciumwasserstoff zersetzte. Der Wasserstoff wurde über konzentrierter Kalilauge aufgefangen, wobei sich auch der Siliciumwasserstoff zersetzte, und zwar nach der Gleichung:

Man erhält also trotzdem eine dem vorhandenen Silicium äquivalente Wasserstoffmenge. Die Flüssigkeit wurde dann kurz aufgekocht und die Kohlensäure abgestellt. Hierauf wurde Kalilauge in das Kölbchen gegeben, wobei sich die Silikone unter Wasserstoffentwicklung zersetzten. Die Flüssigkeit wurde noch einmal aufgekocht und mit Kohlensäure die letzten Reste Wasserstoff übergetrieben. Dann wurde der Wasserstoff in eine Eudiometerröhre übergefüllt und gemessen. Auf diese Weise wurden die bei den Analysen angegebenen Wasserstoffmengen gefunden.

Nr. 1 ergab, wie angegeben, folgende Werte:

52.18% Si, 46.16% Ca, 0.91% Fe und 1.014 l Wasserstoff pro 1 g.

Berechnet man aus den Analysenresultaten die Menge Wasserstoff, die entwickelt werden mußte, so findet man folgende Werte:

28.4 g Si entwickeln nach der Gleichung:

44.8 l Gas.

40 g Ca nach der Gleichung:

22.4 l Gas.

56 g Fe nach der Gleichung:

22.4 l Gas.

52.18 g Si entwickeln demnach 82.31 l

46.16 g Ca „ „ 25.85 l

0.91 g Fe „ „ 0.36 l

108.52 l

100 g Silicid sollten danach 108.52 l Gas entwickeln, tatsächlich wurden aber nur 101.4 l entwickelt.

Nr. 6 enthielt folgende Mengen:

51.86% Si, 44.68% Ca, 0.93% Fe, 1 g entwickelte 1.03 l Gas.

Es sollten nach folgenden Ansätzen entwickelt werden:

$$\begin{array}{rcl} \frac{28.4}{44.8} \text{ Si} & = & \frac{51.86}{x} \quad x = 81.80 \text{ l} \\ \frac{40.0}{22.4} \text{ Ca} & = & \frac{44.68}{y} \quad y = 25.02 \text{ l} \\ \frac{56.0}{22.4} \text{ Fe} & = & \frac{0.93}{z} \quad z = 0.37 \text{ l} \\ & & 107.19 \text{ l} \end{array}$$

100 g Silicid sollten demnach 107.19 l Wasserstoff entwickeln, es wurden aber nur 103.0 l entwickelt.

Die Silicide enthalten demnach noch Verunreinigungen, die im wesentlichen nur aus CaO, kohlensaurem und kieselsaurem Kalk bestehen können. Es wurde anfangs versucht, den Kalk durch Auskochen mit vielem Wasser zu entfernen. Doch zeigte es sich, daß dadurch das Silicid stark zersetzt wurde. Die Reinigung gelang dagegen leicht durch Waschen mit eiskaltem Zuckerwasser. Das grob gepulverte Silicid wurde kurze Zeit mit konzentrierter Zuckerlösung stehen gelassen, dann abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Analyse des auf solchem Wege erhaltenen Produktes ergab folgende Werte:

0.1477 g angew. Substanz ergaben:

$$\begin{array}{rcl} 0.1660 \text{ g SiO}_2 & = & 52.85\% \text{ Si} \\ 0.0916 \text{ g CaO} & = & 44.34\% \text{ Ca} \\ 0.0020 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 & = & 0.95\% \text{ Fe} \end{array}$$

1 g Substanz entwickelte 1.063 l Wasserstoff von 0° und 760 mm. Nach den folgenden Ansätzen berechnen sich die Werte:

$$\begin{array}{rcl} \frac{28.4}{44.8} \text{ Si} & = & \frac{52.85}{x} \quad x = 83.37 \text{ l} \\ \frac{40.0}{22.4} \text{ Ca} & = & \frac{44.34}{y} \quad y = 24.83 \text{ l} \\ \frac{56.0}{22.4} \text{ Fe} & = & \frac{0.95}{z} \quad z = 0.38 \text{ l} \\ & & 108.58 \text{ l} \end{array}$$

100 g Silicid sollten 108.58 l Wasserstoff entwickeln. Es wurden aber nur 106.3 l entwickelt.

Nach dem Auswaschen mit Zuckerwasser befinden sich immer noch geringe Verunreinigungen im Silicid, die jetzt nur aus etwas

kohlensaurem und kieselsaurem Kalk bestehen können, die sich aber, ohne das Silicid zu zersetzen, nicht entfernen lassen. Es müssen also diese Körper bei der Berechnung der Formel mit in Betracht gezogen werden. Außerdem war noch die Menge an freiem Silicium zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurde das Silicid mit Flusssäure und Schwefelsäure abgeraucht, der Rückstand mit heißer Salzsäure gewaschen und gewogen.

0.4194 g Silicid ergaben dabei einen Rückstand von 0.0092 g Si = 2.19%.

Von dem Eisen waren in Salzsäure löslich 0.32%. Eisensilicid von der Formel FeSi_2 ist in Salzsäure unlöslich, der Rest des vorhandenen Eisens ist also auf dieses Silicid umzurechnen und die entsprechende Menge Silicium von dem Gesamtsilicium abzuziehen.

Wie aus verschiedenen Umständen hervorgeht, ist die dem Silicid beigemengte Verunreinigung in Salzsäure löslich. Sie muß also im wesentlichen aus einer Calciumverbindung bestehen, und zwar kommen hier nur kohlensaurer und kieselsaurer Kalk in Betracht. Die Berechnung soll für den ersteren Fall durchgeführt werden.

100 g Silicid entwickelten 106.3 l Wasserstoff; wie berechnet, sollten sie 108.58 l entwickeln. Es waren demnach in dem Silicid

$$\frac{106.3}{108.58} = 97.88\% \text{ nichtoxydierte Substanzen.}$$

Hieraus ergeben sich also 2.12% kohlensaurer Kalk. Diese enthalten 0.85 Tle. Ca. Für das reine Silicid verbleiben noch

$$44.34 - 0.85 = 43.49\% \text{ Ca.}$$

Unlösliches Eisen sind in dem Silicid

$$0.95 - 0.32 = 0.63\%.$$

Diese entsprechen 0.63% Si. Von dem Gesamtsilicium sind abzuziehen 2.19% (freies Si) + 0.63 = 2.82%. Es verbleiben demnach für das Silicid

$$52.85 - 2.82 = 50.03\% \text{ Si.}$$

Das reine Silicid enthielt auf 43.49 Tle. Ca 50.03 Tle. Si, oder auf 100% umgerechnet, 53.50% Si und 46.50% Ca. Die Formel $\text{Ca}_6\text{Si}_{10}$ verlangt 54.14% Si und 45.86% Ca.

Anfänglich wurde das abgesiebte, nicht in Reaktion getretene Silicium von neuem mit Calcium erhitzt, aber die Mischung reagierte viel schwerer. Das entstandene Silicid enthielt mehr Calcium, entwickelte mit Salzsäure ziemlich reichlich selbstentzündlichen Wasserstoff und erwies sich als ein Gemenge von Silicid I und II. Diese erschwerte Reaktion ist jedenfalls auf eine geringe oberflächliche Oxydation des Siliciums zurückzuführen, wodurch der innige Kontakt der beiden Stoffe verhindert war.

Silicid II. Zur Darstellung dieses Silicids wurden 10 g geraspelttes Calcium, Calciumgries, mit ca. 3 g gepulvertem Silicium gemischt, in einem Porzellantiegel fest eingepackt und unter Überleiten von Wasserstoff erwärmt. Die Reaktion verläuft bei niedriger Temperatur, so daß ein Erwärmen mittels Bunsenbrenner genügt. Wenn zur Einleitung der Reaktion stärker erhitzt werden muß, dann war das Gemisch nicht fein genug. Bei zu hoher Temperatur ist die Reaktion zu heftig, so daß der Tiegelinhalt herausgeschleudert wird. Die normal verlaufende Reaktion ist von einer Feuererscheinung begleitet und nach dem Erkalten ist die Masse zusammengeschmolzen.

Das Rohprodukt wurde grob gepulvert und mit eiskaltem Zuckerwasser behandelt, wobei das überschüssige Calcium unter Wasserstoffentwicklung in Lösung ging. Sobald die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, mit Alkohol und Äther nachgespült und bei 120° getrocknet.

Die Analyse des Produktes ergab folgende Werte:

0.1428 g angew. Substanz ergaben

$$0.1051 \text{ g SiO}_2 = 34.60\% \text{ Si}$$

$$0.1239 \text{ g CaO} = 62.03\% \text{ Ca}$$

$$0.0029 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 1.42\% \text{ Fe}$$

0.1004 g Silicid entwickelten 83.83 ccm Wasserstoff von 0° und 760 mm. 1 g demnach 0.835 l.

Nach den Analysenresultaten sollten entwickelt werden von

$$34.60\% \text{ Si} \quad 54.59 \text{ l}$$

$$62.03\% \text{ Ca} \quad 34.74 \text{ l}$$

$$1.42\% \text{ Fe} \quad 0.57 \text{ l}$$

$$89.90 \text{ l Wasserstoff.}$$

Das Silicid enthielt demnach $\frac{83.50}{89.90} = 92.88\%$ nichtoxydierte Substanz.

Und demnach 7.12% Verunreinigungen, unter denen auch diesmal etwas Wasser sein kann. Wird die gesamte Menge als Calciumcarbonat angenommen und entsprechend in Rechnung gesetzt, so findet man, daß von dem Gesamtcalcium 2.85% abziehen sind. Es verbleiben:

$$62.03 - 2.85 = 59.18\% \text{ Ca.}$$

Von dem Eisen waren 0.32% in Salzsäure unlöslich, diese entsprechen 0.32% Si, die von dem Gesamtsilicium abzuziehen sind. Es verbleiben:

$$34.6 - 0.32 = 34.28\% \text{ Si.}$$

Das reine Silicid enthielt auf 34.28 Tle. Silicium 59.18 Tle. Calcium. Oder in Prozenten:

$$36.68\% \text{ Si und } 63.32\% \text{ Ca.}$$

Die Formel $\text{Ca}_{12}\text{Si}_{10}$ verlangt 37.25% Si und 62.75% Ca.

Wahrscheinlicher ist, wie später gezeigt werden soll, die Formel $\text{Ca}_{11}\text{Si}_{10}$, die

$$39.17\% \text{ Si und } 60.83\% \text{ Ca}$$

verlangt.

Während der Untersuchung dieses Silicids erschien eine Publikation von L. HACKSPILE,¹ in der er ein neues Silicid des Calciums von der Formel Ca_3Si_2 beschrieb, das er gelegentlich eines Versuches, wobei Calciumdampf mit Porzellan in Berührung kam, beobachtete und ebenfalls durch Erhitzen von Silicium mit überschüssigem Calcium darstellte.

Eigenschaften der Silicide.

Silicid I.

Dieses Silicid ist ein blaugrauer krystallinischer Körper, der bei ca. 1200° schmilzt. Die Krystalle sind sehr hart und in allen Lösungsmitteln unlöslich. Von den Halogenen wird es beim Erhitzen leicht angegriffen. An der Luft geglüht, verändern sich grobe Krystalle nur wenig, während das fein pulverisierte Silicid leicht verbrennt, wobei ein stickstoffhaltiges Produkt entsteht. Ebenso

¹ *Bull. soc. chim.* [4] 3 u. 4 (1908), 619.

verändern Wasser, Säuren und Alkalien das Silicid leicht. Verdünnte Laugen, kohlensaures Alkali lösen das Silicid unter Wasserstoffentwicklung. Konzentrierte Schwefelsäure greift es kaum an. Ebenso konzentrierte Salpetersäure. Die Zersetzung mit Wasser, Essigsäure und Salzsäure beanspruchen besonderes Interesse und sollen daher einzeln beschrieben werden.

Die Zersetzung mit Wasser ist schon ausführlich von MOISSAN¹ studiert worden. Er fand, daß das fein gepulverte Silicid mit Wasser übergossen sich sehr langsam zersetzte ohne Bildung von Siliciumwasserstoff.

Das Silicid I wurde ebenfalls von kaltem Wasser kaum angegriffen. Beim Erwärmen dagegen ging Calcium unter Wasserstoffentwicklung in Lösung. Die Gasentwicklung hörte nach kurzer Zeit auf und beim weiteren Kochen trat nur noch eine mäßige Entwicklung ein. Folgende Versuchsreihe soll ein Bild dieser Zersetzung geben.

0.1664 g entwickelten beim Kochen

nach 5 Minuten	31.4 ccm Gas	1.2 ccm Differenz
„ 10 „	32.6 „ „	0.7 „ „
„ 15 „	33.3 „ „	0.7 „ „
„ 20 „	34.0 „ „	

Die nach 5 Minuten erhaltene Wasserstoffmenge ist abhängig von der Menge des Wassers und von den darin enthaltenen Verunreinigungen, wie Kohlensäure. Je mehr Wasser man anwendet desto mehr Gas erhält man und man kann eine gewisse Menge Silicid in kurzer Zeit zersetzen, wenn man es nach jedesmaligem Aufkochen mit frischem Wasser zersetzt. Mit einer kleineren Menge Wasser ist das Silicid selbst durch längeres Kochen kaum vollständig zu zersetzen. Außerdem hängt die Menge des Wasserstoffs von der in dem Wasser gelösten Kohlensäure ab, indem diese stark zersetzend auf das Silicid wirkt. Aus den Versuchen geht hervor, daß der in Lösung gegangene Kalk hemmend auf die Zersetzung des Silicids einwirkt, indem es nur so lange von dem Wasser zersetzt wird, als dieses noch nicht mit Kalk gesättigt ist. Sobald die Sättigung erreicht ist, hört die Wasserstoffentwicklung auf. Bestätigt wurde diese Ansicht durch einen Versuch mit Kalkwasser. Wurde das Silicid mit Kalkwasser gekocht, so entwickelten sich

nur ganz geringe Mengen Wasserstoff. Hiermit im Gegensatz befinden sich die Resultate der Versuche MOISSANS, wonach die Zersetzung des Silicids durch Kalkwasser und Barytwasser beschleunigt wird. Auf welche Weise das Wasser noch zersetzend wirken kann, geht aus folgenden Versuchen hervor. Das reine Silicid, mit Salzsäure gekocht, liefert rein gelbe Silikone. Wird das Silicid mit verdünnter Essigsäure gekocht, so entsteht ein schwarzer krystallinischer Körper, der mit konzentrierter Salzsäure ebenfalls rein gelbe Silikone liefert. Ferner liefert das Silicid mit Wasser gekocht und hierauf mit Salzsäure rein gelbe Silikone. Kocht man aber das Silicid nacheinander mit Wasser, dann mit Essigsäure und zum Schlufs mit Salzsäure, so erhält man einen graugelben Körper, der wahrscheinlich aus einem Gemisch eines schwarzen und gelben Körpers besteht. Dasselbe tritt ein, wenn man das Silicid erst mit Essigsäure, dann mit Wasser und zum Schlufs mit Salzsäure kocht. Es muß also durch das Kochen mit Wasser eine weitgehende Zersetzung in dem Silicidmolekül vor sich gegangen sein.

Durch das Kochen mit Wasser treten in das Silicidmolekül die Elemente des Wassers oder auch nur OH-Gruppen ein, diese werden aber zum Teil erst bei sehr hoher Temperatur in Form von Wasser wieder abgespalten.

Zersetzung mit Essigsäure.

Essigsäure wirkt schon in ganz verdünnten Lösungen auf das Silicid ein und zwar auch schon in der Kälte. Genau wie beim Wasser verläuft die Zersetzung anfangs rasch und nach kurzer Zeit ganz langsam. Folgende Versuchsreihe soll ein Bild dieser Zersetzungsgeschwindigkeit geben. Verwandt wurde doppelt-normale Essigsäure.

0.1208 g entwickelten

nach 5 Minuten	36.1 ccm	} bei 0° u. 760 mm	
„ 10 „	44.0 „		7.9 Differenz
„ 15 „	51.5 „		7.5 „
„ 20 „	57.4 „		5.9 „
„ 25 „	62.4 „		5.0 „

Man sieht, daß die Zersetzung viel rascher verläuft, wie beim Wasser. Das Silicid wird nach 4—5stündigem Kochen vollständig zersetzt.

Das nach der ersten stürmischen Gasentwicklung abfiltrierte Produkt ist schwarz, krystallinisch und ähnlich den Silikonen. Das bei 120° getrocknete Produkt enthielt 53% Si und 21% Ca. Die Substanz verbrannte zu schwer und deshalb konnte eine Wasserstoffbestimmung nicht ausgeführt werden.

Konzentrierte Essigsäure, selbst mit Anhydrid versetzte, also wasserfreie Essigsäure, gibt Wasserstoff und ein flockiges Produkt mit 55% Si und 27% Ca. Dieser Körper erleidet beim Erhitzen im Kohlensäurestrom bis 200° keine Veränderung, wird aber durch Kochen mit Wasser vollständig zersetzt.

Zersetzung mit Salzsäure.

Das Silicid liefert, mit verdünnter Salzsäure übergossen, wenig selbstentzündlichen Wasserstoff, daneben als Endprodukt ein gelblich-weißes Silikon. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure tritt eine weitere Zersetzung ein, und nach 4—5 Stunden ist das Silicid vollständig zersetzt. Folgende Versuchsreihe gibt die Zersetzungsgeschwindigkeit wieder. Verwandt wurde doppelt-normale Salzsäure.

0.0999 g Silicid lieferten nach

5 Minuten	41.5 ccm	Wasserstoff	9.0	Differenz
10 „	50.5 „	„	5.5	„
15 „	56.0 „	„	4.3	„
20 „	60.3 „	„	3.4	„
25 „	63.7 „	„	3.0	„
30 „	66.7 „	„		

Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist anfangs gleich der Essigsäure. Sie fällt aber viel rascher ab als jene. Die Silikone haben je nach der Konzentration der Salzsäure oder der Dauer der Einwirkung eine andere Zusammensetzung. Ihre Bestimmung hat also wenig Wert. Konzentrierte Salzsäure wirkt auf das reine Silicid fast ohne Bildung von selbstentzündlichem Wasserstoff ein. Derselbe entzündet sich höchstens in größeren Mengen, manchmal auch überhaupt nicht.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit beim Kochen ist die folgende:
0.1037 g Silicid lieferten

nach 5 Minuten	37.4 ccm	} bei 10° u. 760 mm	4.9	Differenz
„ 10 „	42.3 „		3.9	„
„ 15 „	46.2 „		2.1	„
„ 20 „	48.3 „		1.5	„
„ 25 „	49.8 „			

Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist also viel geringer als vorher. Je konzentrierter die Salzsäure ist, desto schwerer werden die Silikone zersetzt, was bei ihrer Darstellung von Wichtigkeit ist.

Die Silikone.

Die Silikone wurden zuerst von WÖHLER¹ beschrieben, der sie ebenfalls aus Calciumsilicid darstellte. Er erhielt sie daraus durch Behandeln mit Salzsäure. Es waren orangegelbe krystallinische Körper, die nur von Flußsäure und Alkalien angegriffen wurden. Am Licht zersetzten sie sich unter Wasserstoffentwicklung zu einem weißen Körper, den er Leukon nannte. Die Analyse des Silikons ergab

$$67-70\% \text{ Si und } 2.4-2.5\% \text{ H.}$$

Daraus berechnete sich die Formel

GEUTHER² erhielt aus Siliciummagnesium, das er aus Kieselfluornatrium und Magnesium darstellte, weißes Silikon, das

$$42-48\% \text{ Si und } 1.8-2\% \text{ H}$$

enthielt. Ein ganz reines Produkt ergab die Werte

$$50.5\% \text{ Si und } 1.5\% \text{ H.}$$

GEUTHER stellte hierfür die Formel HSiO_3 auf.

Vor einigen Jahren veröffentlichte noch BOUDOUARD³ eine Arbeit über diese Körper. Er stellte die Silikone aus Siliciumstahl und Salzsäure dar. Die Analyse ergab

$$0.88-20.6\% \text{ H}_2\text{O, } 1.76-3.24\% \text{ H, } 47.6-50\% \text{ Si.}$$

Er betrachtet die Silikone als wasserhaltige ternäre Verbindungen, die sich der von FRIEDEL und LADENBURG dargestellten Silikoameisensäure und -oxalsäure nähern. Seine Silikone sollten zur Hälfte aus beiden Körpern bestehen.

Die Darstellung und Bestimmung der Silikone aus dem Calciumsilicid geschah in folgender Weise:

¹ *Ann. Chem. u. Pharm.* **127**, 257.

² *Journ. prakt. Chem.* **95** (1865), 425.

³ *Bull. soc. chim.* [3] **35** (1906), 710.

Eine abgewogene Menge pulverisierten Silicids wurde in einem Erlenmeyer im Kohlensäurestrom mit konzentrierter Salzsäure übergossen und möglichst unter Lichtabschluß kurz aufgeköcht. Die Reaktion wurde deswegen im Kohlensäurestrom vorgenommen, weil durch Verbrennen von Siliciumwasserstoff leicht etwas Kieselsäure den Silikonen beigemischt werden konnte. Hierauf wurde die Flüssigkeit abgekühlt, mit Wasser verdünnt und in einem gewogenen Goochtiigel abfiltriert. Die Silikone wurden mit kaltem, salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, mit Alkohol und Äther getrocknet und gewogen. Im Filtrat wurde das Calcium bestimmt. Ebenso in einer anderen Probe die entwickelte Wasserstoffmenge. Die Silikone wurden hierauf noch einmal bei 120° im Kohlensäurestrom getrocknet und wieder gewogen.

Die Analyse wurde auf folgende Weise ausgeführt: Die Silikone wurden durch Kochen mit Natronlauge zersetzt, die entwickelte Wasserstoffmenge bestimmt und in der zurückbleibenden Lösung auf die gewöhnliche Art das Silicium. In einer anderen Probe wurde durch Verbrennen im Sauerstoffstrom in Gegenwart von Kupferoxyd der Wasserstoff bestimmt. Die Silikone sind im trockenen Zustande sehr unbeständig und müssen rasch verarbeitet werden.

1. Bestimmungen der Ausbeute an Silikon.

Angew. Silicid 1.3982 g.

Daraus wurden folgende Mengen Silikon erhalten:

bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet	1.2002 g	—	85.84%
bei 120° getrocknet		1.1116 g	— 79.50%
		Verlust beim Trocknen	6.34%

Im Filtrat fanden sich:

$$0.0090 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 0.45\% \text{ Fe}$$

$$0.8710 \text{ g CaO} = 44.54\% \text{ Ca.}$$

0.1024 g Silicid ergaben 28.04 ccm Wasserstoff von 0° und 760 mm.

2. Die Analyse des Silikons ergab. 0.1218 g angew. Substanz lieferten:

$$0.1722 \text{ g SiO}_2 = 66.48\% \text{ Si}$$

$$0.0090 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 0.52\% \text{ Fe}$$

und 104.6 ccm Wasserstoff von 0° und 760 mm = 7.74%. Die Wasserstoffbestimmung bei der Verbrennung ergab: 0.2753 g angew. Substanz lieferten:

$$0.0689 \text{ g H}_2\text{O} = 2.80\% \text{ H.}$$

3. Berechnung der Formel; das ursprüngliche Silicid enthielt:

52.85% Si, 0.95% Fe, 44.34% Ca.

Berechnet man hieraus und aus dem oben angegebenen Wert für die Ausbeute an Silikon, wieviel Silicium in dem Silikon enthalten sein müßte, wenn kein Verlust an Silicium als Siliciumwasserstoff stattgefunden hat, so findet man folgenden Wert:

$$\frac{79.5}{52.85} = \frac{100}{x} \quad x = 66.47\% \text{ Si.}$$

Das ganze Silicium findet sich also in dem Silikon wieder, und es ist kein Silicium als Siliciumwasserstoff verloren gegangen.

Im Filtrat befanden sich 0.45% Fe und 44.54% Ca. 100 g Silicid verloren danach 44.99% Fe + Ca.

Aus der Bestimmung der Ausbeute an Silikon geht aber hervor, daß 100 g Silicid nur 20.5 g verloren. Es mußten demnach 44.99—20.5 = 24.49 g Wasserstoff und Sauerstoff aufgenommen worden sein, und es müßten danach in den Silikonen davon enthalten sein:

$$\frac{24.49}{79.50} = 30.8\%.$$

Die Differenz von 100 aus der Analyse des Silikons ergibt 33.0% Wasserstoff und Sauerstoff.

Das Silikon enthält unter Ausschaltung des Eisens:

66.83% Si, 2.81% H und 30.36% O.

Die Formel $\text{Si}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8$ verlangt:

66.96% Si, 2.86% H und 30.18% O.

WÖHLER fand, wie schon angegeben:

67—70% Si, 2.4—2.5% H.

Nach diesen Zahlen würde auch noch die Formel $\text{Si}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8$ in Betracht kommen, die einer später angegebenen Konstitutionsformel besser entspricht und 67.28% Si, 2.38% H und 30.34 O verlangt.

Das Silikon erfordert nach der Gleichung:

eine Gasentwicklung von 8.57 bzw. 8.11% H. Gefunden wurde 7.74% H.

Eigenschaften des Silikons I.

Das Silikon ist ein orangegelber bis hellgelber krystallinischer unlöslicher Körper, leicht zersetzlich und zerfällt schon im Lichte unter Bildung eines weissen Körpers, des Leukons. Bei Gegenwart von Wasserstoffionen ist es ziemlich beständig, dagegen Hydroxylionen gegenüber sehr empfindlich und wird demgemäss von Säuren kaum angegriffen, dagegen leicht zerstört durch Kochen mit Wasser, Natronlauge, kohlensaurem Alkali usw. In der Kälte tritt keine vollständige Zersetzung ein, bei Ammoniak selbst beim Kochen nicht. Es bildet sich hier neben Kieselsäure ein rotbrauner Körper, der, mit Natronlauge gekocht, noch Wasserstoff abspaltet.

Eigenschaften des Silicids II.

Dieses Silicid bildet nach dem Fortlösen des überschüssigen Calciums ein krystallinisches unlösliches Pulver, das sich leicht durch Kochen mit Wasser zersetzt; selbst Kalkwasser bewirkt hier eine leichte Zersetzung.

Das Silicid entwickelt beim Übergiessen mit verdünnter Essigsäure Wasserstoff, der an einer Flamme explodiert. Mit verdünnter oder konzentrierter Salzsäure entstehen dagegen reichliche Mengen von selbstentzündlichem Wasserstoff und ausserdem ein weisses oder schwachgelbes Silikon, das am Licht zum Teil in einen gelben und schliesslich wieder in einen weissen Körper übergeht. Auch HACKSPILL erhielt aus seinem Silicid Ca_3Si_2 ein weisses Silikon. Konzentrierte Salpetersäure wird reduziert.

Darstellung und Eigenschaften des Silikons II.

Die Darstellung und Analyse geschah in derselben Weise wie bei Silikon I.

1.0444 g Silicid ergaben:

bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet 0.6996 g — 66.98%

bei 120° getrocknet 0.6188 g — 59.25%

Verlust beim Trocknen 7.73%

Das Filtrat enthielt:

0.0119 g Fe_2O_3 = 0.80% Fe

0.9036 g CaO = 61.86% Ca.

0.1406 g entwickelten 90.98 ccm Wasserstoff von 0° und 760 mm, 1 g demnach 0.647 l H.

Die Analyse des Silikons lieferte folgende Werte. 0.1617 g angew. Substanz ergaben:

$$\begin{aligned} 0.1742 \text{ g SiO}_2 &= 50.65\% \text{ Si} \\ 0.0014 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 &= 0.61\% \text{ Fe} \end{aligned}$$

daneben 50.04 ccm Wasserstoff von 0° und 760 mm = 2.79% H.

Die Wasserstoffbestimmung durch Verbrennung ergab für 0.2939 g angew. Substanz:

$$0.0409 \text{ g H}_2\text{O} = 1.56\% \text{ H.}$$

Das ursprüngliche Silicid enthielt 34.60% Si, 62.03% Ca und 1.42% Fe. Berechnet man hieraus, wie bei Silicid I, wieviel Silicium in dem Silikon vorhanden sein müßte, wenn kein Verlust an Siliciumwasserstoff stattgefunden hätte, so findet man nach der Gleichung:

$$\frac{59.25}{34.60} = \frac{100}{x} \quad x = 58.40 \text{ Si.}$$

Gefunden wurden 50.65% Si. Es sind demnach 7.75% als Siliciumwasserstoff verloren gegangen.

Das ursprüngliche Silicid verlor 61.86% Ca, 0.80% Fe und 7.75% Si, zusammen 70.41%. In Wirklichkeit verlor es aber nur

$$(100 - 59.25) = 40.75\%.$$

Die Differenz (70.41 - 40.75) = 29.66 oder 50.06% vom Gewicht des Silikons entspricht dem aufgenommenen Wasserstoff und Sauerstoff. Aus der Analyse ergibt sich ein Gehalt von

$$(100 - [50.65 + 0.61]) = 48.74\%.$$

Unter Ausschaltung des Eisens ergibt sich für das Silikon:

$$\underline{50.96\% \text{ Si}}, \quad \underline{1.57\% \text{ H}} \quad \text{und} \quad \underline{47.47\% \text{ O.}}$$

Die Formel $\text{Si}_8\text{H}_7\text{O}_{13}$ bzw. $\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{13}$ verlangt:

$$\begin{aligned} 51.37\% \text{ Si, } 1.60\% \text{ H und } 47.03\% \text{ O.} \\ 51.25\% \text{ Si, } 1.819\% \text{ H und } 46.92\% \text{ O.} \end{aligned}$$

Das Silikon erfordert beim Lösen in Natronlauge nach der Gleichung:

eine Gasentwicklung von 2.96% bzw. 3.18% Wasserstoff. Gefunden wurden 2.79%.

Aus dieser Silikonbildung geht hervor, daß in dem ursprünglichen Silicid mindestens 8 Siliciumatome vorhanden sein mußten, wenn man bei der Reaktion mit Salzsäure keine Verkettung von Siliciumatomen als solche oder durch Vermittelung von Sauerstoff annehmen will. Unter Berücksichtigung des Verlustes an Silicium als Siliciumwasserstoff findet man für das Silicid die wahrscheinlichste Formel $\text{Ca}_{11}\text{Si}_{10}$. Die Bildung des Silikons aus dem Silicid erfolgt alsdann nach der Gleichung:

In seinen übrigen Eigenschaften unterscheidet sich das Silikon nicht weiter vom Silikon I.

Es darf wohl zweifellos angenommen werden, daß die Silikone keine einfach zusammengesetzten Körper sind, was schon aus der Konstitution der Silikoameisensäure und Silikooxalsäure zu entnehmen ist. Dann ist aber auch die Zusammensetzung der Silicide keine so einfache wie die des Calciumcarbids, weil sonst die Bildung der Silikone erst durch verschiedene Kondensationsvorgänge erfolgen könnte.

Einwirkung von Stickstoff auf die Silicide.

Im Jahre 1865 hat GEUTHER¹ das Verhalten des Calcium- und Magnesiumsilicids gegen Stickstoff geprüft, indem er beide Silicide im Stickstoffstrome auf starke Hellrotglut erhitzte. Das Calciumsilicid hatte um 5.2% zugenommen, aber nur die Oberfläche war verändert und hatte ein dunkleres Aussehen angenommen. Beim Schmelzen mit Kali entwickelte es Ammoniak. Das Magnesiumsilicid lieferte bei gleicher Behandlung eine schwarze Masse, die sich wie ein Gemenge von Silicium und Magnesiumnitrid verhielt. GEUTHER erklärt ausdrücklich, daß in beiden Fällen nicht die Bildung eines Stickstoffsiliciummetalles stattfand, sondern nur die Bildung von Stickstoffmetall unter Entbindung des Siliciums. Die folgenden Versuche lassen aber das außerordentliche Aufnahmevermögen des Calciumsilicids für Stickstoff erkennen unter Bildung neuer sehr stabiler Körper. Die Versuchsanordnung war folgende: Die Er-

¹ Journ. prakt. Chem. 95, 425.

wärmung des Silicids geschah in einer Porzellanröhre, die in einem elektrischen Widerstandsofen erhitzt wurde. Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines Millivoltmeters und Thermoelementes, das außen um die Porzellanröhre gewickelt war. Der Stickstoff wurde in üblicher Weise aus Ammonsulfat, Natriumnitrit und etwas Bichromat bereitet und mit alkalischem Ferrosulfat, sowie Pyrogallol gewaschen. Vor dem Überleiten über das Silicid wurde derselbe nochmals durch alkalische Pyrogalluslösung geleitet, dann mit Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet.

Das Silicid befand sich in einem Schiffchen, das vor und nach der Absorption gewogen wurde. Am anderen Ende der Porzellanröhre waren zwei entgegengesetzt miteinander verbundene Waschflaschen angeschlossen, die ein Zurücksteigen des abschließenden Wassers in die Röhre bei zu heftiger Absorption verhüten sollten.

Wurde auf diese Weise das fein gepulverte Silicid I erhitzt, so trat bei 1010° eine starke Stickstoffabsorption ein. Die Temperatur stieg plötzlich um $80\text{--}100^{\circ}$. Die Absorption war eine sehr energische und vollzog sich innerhalb einer kurzen Spanne Zeit. Erhitzte man weiter, so trat bei $1250\text{--}1300^{\circ}$ eine nochmalige aber ganz allmähliche Absorption ein. Das nach der ersten Absorption erhaltene Produkt war zusammengeschmolzen oder auch nur gesintert und hatte gewöhnlich um $22\text{--}26\%$ zugenommen. Oberflächlich war die Masse mit einem weißen Pulver bedeckt. In der Masse befanden sich oft Krystalle bzw. deren Bruchflächen vom zusammengeschmolzenen unverändertem Silicid. Auch gab das Produkt mit Salzsäure immer noch Silikone. Das auf höhere Temperatur erhitzte Produkt war dagegen vollständig verändert. Es war eine graue zusammengesinterte Masse, die sich mit Salzsäure äußerlich nicht mehr veränderte. Dasselbe Produkt konnte auch leicht bei niederer Temperatur erhalten werden, wenn man das nach der ersten Reaktion erhaltene nur teilweise umgewandelte Produkt fein pulverte und im Stickstoffstrom noch einmal erhitzte. Da das stickstoffhaltige Produkt unschmelzbar ist, so verhinderte dieses jetzt das Zusammenschmelzen der Masse, und sie konnte also vollständig mit dem Stickstoff in Reaktion treten. Bei dem zweiten Male trat genau bei derselben Temperatur wieder die Absorption ein, nur war sie jetzt naturgemäß viel schwächer. Das Produkt hatte noch einmal um $8\text{--}12\%$ zugenommen und war fast weiß geworden. Beim dritten Erhitzen wurden nur noch $0.5\text{--}1\%$ N aufgenommen.

Das auf diese Weise erhaltene fast weiße Pulver roch schwach

nach Ammoniak. Durch Kochen mit Wasser zersetzte es sich sehr langsam unter Ammoniakabspaltung. Etwas rascher ging die Zersetzung mit verdünnter Natronlauge vor sich. Wurde das Pulver mit konzentrierter Salzsäure gekocht, so trat äußerlich keine Veränderung ein. Es ging jedoch ein Teil des Calciums in Lösung und ebenso wurde ein Teil des Stickstoffs als Ammoniak abgespalten. Bei längerem Kochen mit Salzsäure wurde die Masse schwammiger. Die größte Ammoniakmenge wurde erhalten, wenn man das Produkt erst mit Salzsäure kochte, hierauf mit Natronlauge übersättigte, wobei sich etwas Wasserstoff entwickelte, und dann das Ammoniak abdestillierte. Beide Reagenzien allein angewandt ergaben eine geringere Ammoniakmenge. Vollständig liefs sich der Stickstoff nur durch Schmelzen des Körpers mit Kalihydrat abspalten. Man sieht also, daß sich das Produkt fast wie Siliciumstickstoff verhält.

Silicid II nahm beim Erhitzen im Stickstoffstrome von 950 bis 960° an Stickstoff auf, bei 1000° wurde auch hier die Reaktion lebhafter, erreichte jedoch nicht den Grad wie bei Silicid I. Die Absorption hatte auch bald ihr Ende erreicht. Das Produkt hatte um 12—13% zugenommen und war nicht zusammengeschmolzen. Bei dem zweiten und dritten Erhitzen nahm das Produkt jedesmal noch um 2—3% zu, so daß also noch eine ganz allmähliche Stickstoffaufnahme stattfand. Das so erhaltene Produkt war schwarzgrau mit einem grünlichen Strich; es roch anfangs stark nach Ammoniak; Wasser und Kalilauge bewirkten langsame Zersetzung; Salzsäure dagegen eine vollständige. Dabei bildeten sich grüngelbe Silikone. Der gesamte Stickstoff und das Calcium wurde abgespalten, ersterer in Form von Ammoniak.

Analyse der Produkte.

Silicid I. Dieses Silicid nahm bei der ersten Absorption um 24.2% zu. Das letztere Produkt nahm bei der zweiten Absorption nochmals um 12.3% zu und bei der dritten Absorption noch um 0.8%.

Das Endprodukt enthielt danach 27.6% Stickstoff.

Die Gesamtstickstoffbestimmung als Ammoniak durch Schmelzen mit Alkali gelang in dem folgenden kleinen Apparat ziemlich einfach. Das Produkt wurde in ein größeres Reagenzglas eingewogen und festes Natronhydrat zugegeben. Das Glas wurde mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen, durch dessen eine Bohrung ein fast bis auf den Boden des Reagenzglases reichendes

Glasrohr ging und das mit einer Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure in Verbindung stand. Durch die andere Bohrung führte ein gleich am Stopfen endendes Glasrohr, das unten zugeschmolzen war und nur mit einer kleinen seitlichen Öffnung versehen war. Das andere Ende des Rohres war nach abwärts gebogen und zu einer feinen Capillare ausgezogen. Außerdem war das Rohr zum Teil mit Glaswolle gefüllt, um mitgerissenes Natronhydrat zurückzuhalten. Dieser Teil des Glasrohres war derart gebogen, daß das sich dort kondensierte Wasser in das Reagenzglas zurückfloß. Die Capillare tauchte in eine gemessene Menge norm. Schwefelsäure, die sich in einem Erlenmeyer befand. Dieser wurde mit einer Luftpumpe schwach evakuiert und so ein langsamer Luftstrom durch die ganze Vorrichtung gesaugt. Das Reagenzglas, das zweckmäßig etwas schräg stand, wurde zunächst in seiner ganzen Länge schwach erwärmt, damit sich in dem oberen Teil kein Wasser kondensierte. Hierauf wurde das Natronhydrat vorsichtig geschmolzen, wobei sich das Produkt unter Ammoniakentwicklung zersetzte. Sobald die Gasentwicklung vorüber war, wurde noch kurze Zeit Luft durch den Apparat gesaugt und dann das Reagenzglas durch ein anderes, das mit Wasser gefüllt war, ersetzt. Durch vorsichtiges Kochen des letzteren wurden die in der Röhre allenfalls verbleibenden letzten Reste Ammoniak übergetrieben.

Angew. Substanz 0.3540 g:

vorgelegt	20	ccm norm. Schwefelsäure
zurücktitriert	13.25	„ „ „
	<hr/>	
	6.75	ccm norm. Schwefelsäure

Diese entsprechen 0.0947 g Stickstoff oder 26.73^o/_o.

Nach 1stündigem Kochen mit Wasser wurden ca. 2^o/_o Stickstoff als Ammoniak abgespalten. Mit verdünnter Natronlauge etwa 7^o/_o. Wurde die Substanz zuerst mit Salzsäure gekocht, dann mit Natronlauge übersättigt und das Ammoniak übergetrieben, so ergab sich folgender Wert.

Angew. Substanz 0.4992 g:

vorgelegt	20.0	ccm norm. Schwefelsäure
zurücktitriert	15.23	„ „ „
	<hr/>	
verbraucht	4.77	ccm. norm. Schwefelsäure

Diese entsprechen 0.0669 g Stickstoff oder 13.41^o/_o.

Es wurden also hierbei fast genau die Hälfte des Stickstoffs

abgespalten, während die andere Hälfte im Rückstand verblieb. Dieser Rückstand wurde nach dem Behandeln mit Natronlauge auf einem Goochtiiegel abgesaugt, mit Wasser und hierauf mit Salzsäure ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Es verblieben:

$$0.2012 \text{ g} = 40.3 \text{ } \%$$

Der so erhaltene Körper war ein graues, unschmelzbares und unlösliches Pulver, das sich mit Salzsäure und Natronlauge nur sehr langsam zersetzte. Es verhält sich genau wie Siliciumstickstoff.

Die Analyse des Körpers ergab folgende Werte. Angew. Substanz 0.2352 g gefunden:

$$\begin{aligned} 0.2047 \text{ g SiO}_2 &= 40.92 \text{ } \% \text{ Si} \\ 0.0883 \text{ g CaO} &= 26.85 \text{ } \% \text{ Ca.} \end{aligned}$$

Die Stickstoffbestimmung durch Schmelzen mit Alkali ergab 0.1155 g angew. Substanz:

$$\begin{array}{ll} \text{vorgelegt} & 20.0 \text{ ccm norm. Schwefelsäure} \\ \text{zurücktitriert} & 17.45 \text{ „ „ „ „ „ „} \\ \text{verbraucht} & 2.55 \text{ ccm norm. Schwefelsäure} \end{array}$$

Diese entsprechen 0.03572 g N oder 30.92 %.

Berechnet wurde aus dem nicht abspaltbaren Stickstoff der Ursubstanz folgender Wert. Die Substanz enthielt 26.73 % Gesamtstickstoff. Mit Salzsäure und Natronlauge waren 13.41 % abspaltbar. Die Differenz beträgt 13.32 %. In 40.3 g sind demnach 13.32 g Stickstoff oder 33.05 %. Der Körper hatte also die Zusammensetzung:

$$\underline{40.92 \text{ } \% \text{ Si}} \quad \underline{26.85 \text{ } \% \text{ Ca}} \quad \underline{30.92 \text{ } \% \text{ N.}}$$

Die Formel CaSi_2N_3 verlangt:

$$\underline{40.86 \text{ } \% \text{ Si}} \quad \underline{28.84 \text{ } \% \text{ Ca}} \quad \underline{30.30 \text{ } \% \text{ N.}}$$

Die Analyse des ursprünglichen Produkts ergab angew. Substanz 0.2352 g:

$$\begin{aligned} 0.1960 \text{ g SiO}_2 &= 39.18 \text{ } \% \text{ Si} \\ 0.1078 \text{ g CaO} &= 32.77 \text{ } \% \text{ Ca} \\ 0.0021 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 &= 0.62 \text{ } \% \text{ Fe.} \end{aligned}$$

0.3075 g entwickelten mit Salzsäure und Natronlauge gekocht 25.57 ccm Wasserstoff von 0° und 760 mm oder 0.742 %, wobei sich aber nur mit Natronlauge Wasserstoff entwickelte.

Für den zersetzbaren Anteil des stickstoffhaltigen Produktes verbleiben demnach:

$$\begin{array}{rcl}
 39.18 & - & (0.403 \cdot 40.92) = 22.69 \% \text{ Si} \\
 32.77 & - & (0.403 \cdot 26.85) = 21.96 \% \text{ Ca} \\
 26.73 & - & (0.403 \cdot 30.92) = 14.23 \% \text{ N} \\
 & & \hline
 & & 58.88 \%
 \end{array}$$

58.88 Tle. des Produktes enthalten also 22.69 Tle. Silicium, 21.96 Tle. Calcium und 14.23 Tle. Stickstoff; oder in Prozenten

$$38.54 \% \text{ Si}, \quad 37.29 \% \text{ Ca} \text{ und } 24.17 \% \text{ N.}$$

Beachtet man, dafs in dem ursprünglichen Silicid 0.85 % Calcium in Oxydform vorhanden war, so erhält man

$$\underline{38.95 \% \text{ Si}}, \quad \underline{36.62 \% \text{ Ca}} \text{ und } \underline{24.43 \% \text{ N.}}$$

Die Formel $\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{N}_4$ verlangt:

$$\underline{38.45 \% \text{ Si}}, \quad \underline{36.20 \% \text{ Ca}} \text{ und } \underline{25.35 \% \text{ N.}}$$

Die Reaktion im Stickstoffstrom verläuft demnach nach der Gleichung:

In dem letzten Gemisch sollten nach der Gleichung 38.54 % CaSi_2N_3 vorhanden sein. Gefunden wurden 40.3 %.

Silicid II nahm bei der ersten Absorption um 12.42 % zu; dieses Produkt bei der zweiten Absorption um 2.86 % und das letzte bei der dritten um 2.37 %.

In dem Endprodukt waren demnach etwa 15.02 % N.

Die Gesamtstickstoffbestimmung durch Schmelzen mit Alkali lieferte folgenden Wert. Angew. Substanz 0.2128 g:

vorgelegt	20.0	ccm norm. Schwefelsäure
zurücktitriert	17.75	„ „ „
verbraucht	2.25	ccm norm. Schwefelsäure

Diese entsprechen 0.0316 g N oder 14.84 %.

Nach 1 stündigem Kochen mit Wasser wurden ca. 4.5 % Stickstoff als Ammoniak abgespalten. Mit verdünnter Natronlauge aber ca. 6 %. Wurde die Substanz erst mit Salzsäure gekocht und dann mit Natronlauge übersättigt und das Ammoniak übergetrieben, so ergab sich; angew. Substanz 0.2506 g:

vorgelegt	20.0	ccm norm. Schwefelsäure
zurücktitriert	17.34	„ „ „
verbraucht	2.66	ccm norm. Schwefelsäure

Diese entsprechen 0.03735 % N oder 14.9 %.

Hier wird also der gesamte Stickstoff mit Salzsäure abgespalten.

Die Analyse des Produktes ergab angew. Substanz 0.2382 g:

$$0.1487 \text{ g SiO}_2 = 29.35 \% \text{ Si}$$

$$0.1730 \text{ g CaO} = 51.92 \% \text{ Ca}$$

$$0.0040 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 1.17 \% \text{ Fe}$$

0.1938 g Substanz entwickelten 58.96 ccm Wasserstoff von 0° und 760 mm oder 2.74 % H.

Von dem ursprünglichen Silicid waren 2.85 % Ca in Oxydform vorhanden. Zieht man diese mit in Rechnung, so findet man für das stickstoffhaltige Produkt die Werte:

$$\underline{31.33 \% \text{ Si.}} \quad \underline{52.83 \% \text{ Ca}} \text{ und } \underline{15.84 \% \text{ N.}}$$

Die Formel $\text{Ca}_{12}\text{Si}_{10}\text{N}_{10}$ verlangt:

$$31.37 \% \text{ Si,} \quad 53.16 \% \text{ Ca und } 15.47 \% \text{ N.}$$

Die wahrscheinliche Formel $\text{Ca}_{11}\text{Si}_{10}\text{N}_{10}$ verlangt:

$$32.83 \% \text{ Si,} \quad 50.99 \% \text{ Ca und } 16.18 \% \text{ N.}$$

Die Reaktion zwischen dem Silicid und Stickstoff würde dann nach folgender Gleichung verlaufen:

Mit Salzsäure gab dieses Produkt neben etwas Wasserstoff schlammiges, gelbgrünes Silikon.

1 g Substanz mit Salzsäure gekocht entwickelten 118.8 ccm Wasserstoff von 0° und 760 mm oder 1.06 %. Wurden die Silikone in derselben Flüssigkeit mit Natronlauge weiter gekocht, so entwickelten sich noch 185.8 ccm Wasserstoff oder 1.68 %. Die Bestimmung des Silikons war sehr schwer, da es sich nicht abfiltrieren liefs. Im Augenblick war jedes Filter verstopft und es lief keine Flüssigkeit mehr durch. Wegen dieser Beschaffenheit des Silikons war auch ein genügendes Auswaschen nicht möglich, da es hartnäckig die Flüssigkeit zurückhielt. Es fanden sich deswegen immer in dem Silikon etwas Calcium und Stickstoff. Die Analyse ergab unter Eliminierung des Calciums und Stickstoffs:

$$57.0 \% \text{ Si, } 1.15 \% \text{ H durch Verbrennung), } 3.98 \% \text{ H (vol.).}$$

Die Formel $\text{H}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{13}$ verlangt:

$$57.0 \% \text{ Si, } 1.22 \% \text{ H (durch Verbrennung), } 4.06 \% \text{ H (vol.).}$$

Die Formel ist demnach ähnlich der des Silikons aus Silicid II. Die Bildung des Silikons verläuft nach der Gleichung:

Diese Gleichung erfordert eine Gasentwicklung von 1.40%. Gefunden wurden 1.06%.

Konstitution der Verbindungen.

Die Konstitutionsbestimmung von Siliciden haben bereits MANCHOT und KIESER¹ unternommen, wobei sie hauptsächlich die Wasserstoffmenge, welche von dem Silicid, Doppelsilicide von Crom und Aluminium, beim Zersetzen mit Flufssäure resp. Flufssäure und Natronlauge entwickelt wurde, zugrunde legten. Für die vorliegenden Silicide konnte nun anßerdem das Verhalten derselben gegen Salzsäure und Stickstoff zur Aufstellung einer Konstitutionsformel herangezogen werden. Unter Berücksichtigung des Gesamtverhaltens gelangt man für das Silicid I zu folgendem Formelbild:

Der Zerfall im Stickstoffstrom geht dann in der Weise vor sich, daß der an den beiden Enden sich befindliche Komplex von drei Siliciumatomen abgespalten wird, wobei sich vielleicht die folgenden Verbindungen bilden können:

Der mittlere Körper würde dabei den mit Salzsäure nicht zersetzbaren Anteil und die beiden äußeren den zersetzbaren Anteil des Produktes bilden. Bei der Aufstellung dieser Konstitutionsformeln mußte vor allen Dingen dem Umstand Rechnung getragen werden, daß in dem einen Produkt das Calcium und der Stickstoff mit Salzsäure schwer abspaltbar sind, während sie in dem anderen Produkt zum Teil leicht abgespalten werden können.

Durch Einwirkung von Salzsäure entsteht aus dem Silicid I ein gelbes Silikon von der Formel $\text{Si}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8$ oder $\text{Si}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8$. Die Bildung der Silikone wird in der Weise vor sich gehen, daß zunächst wie bei den Carbiden das Metall unter Bildung eines kompliziert zu-

¹ Dissertation Würzburg 1906.

verbleiben also noch 18, die unter sich abgesättigt sind. In dem Molekül sind demnach 9 einfache Bindungen vorhanden und es ergibt sich dann die Formel:

In dieser Formel sind alle Doppelbindungen des Silicid I durch Calciumatome abgesättigt.

Mit Salzsäure entsteht aus diesem Silicid neben Siliciumwasserstoff ein weißes Silikon von der Formel $\text{Si}_8\text{H}_7\text{O}_{13}$ oder $\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{13}$. Diese Abspaltung von Siliciumwasserstoff zeigt, daß durch den Eintritt des Calciums in das Molekül die Bildung zwischen den einzelnen Siliciumatomen lockerer geworden ist und daß jetzt durch Einwirkung von Salzsäure eine leichte Sprengung der Kette stattfinden kann. Auch aus dem Sauerstoffgehalt der Silikone geht hervor, daß die Siliciumkette hier durch Sauerstoff wahrscheinlich unterbrochen ist. Wenn man absieht von einer weitgehenden Spaltung der Siliciumkette, kommt man für das Silikon II zur Formel:

Für die stickstoffhaltigen Körper aus dem Silicid II läßt sich nach den erhaltenen Werten eine einfache Formel schwer ermitteln.

Mit Hilfe der beschriebenen Stickstoff-Silicium-Calciumverbindungen ist ein neuer Weg gezeigt, den Stickstoff der Luft in verwertbarer Form zu gewinnen. An und für sich sind diese stickstoffhaltigen Produkte ein wertvolles Düngemittel, die unter Umständen den Kalkstickstoff übertreffen können. Denn einmal würde dieser Körper keinerlei Giftwirkungen ausüben können und dann ist die Stickstoffabgabe dieses Körpers eine sehr langsame; es würde das Produkt eine sparsame und lang anhaltende Stickstoffquelle im Ackerboden sein.

Weiterhin lassen sich diese Verbindungen durch Schmelzen mit Soda oder Soda und Kohle in Cyannatrium verwenden.

Darmstadt, Techn. Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Oktober 1909.