

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.

(Eingelaufen am 3. October 1907.)

Ueber Siliciumketten;

von *W. Manchot* und *H. Fischer*.

I. Vanadinaluminiumsilicide.

Wie früher angegeben, erhält man durch Zusammenschmelzen eines Metallsalzes mit Aluminium und Kaliumsiliciumfluorid krystallisirte Doppelsilicide. Von diesen wurden zwei Chromverbindungen näher charakterisirt¹⁾. Sehr schön krystallisirte Producte bildet ferner das *Vanadin*.

Auch hier ist, wie zu erwarten, die Zusammensetzung des Productes abhängig von der Zusammensetzung des jeweiligen Regulus, so dass man im Allgemeinen bei willkürlich ge-

¹⁾ Manchot und Kieser, diese Annalen **337**, 353 (1904); **342**, 356 (1905). Ein Jahr später als wir, nämlich erst Ende 1905, hat Vigouroux in den Compt. rend. **141**, 951 (4. Dec. 1905) eine Mittheilung publicirt, deren Inhalt — von Nebensächlichem abgesehen — bereits vollständig durch unsere Mittheilung von 1904 bekannt war. Nur ein sehr wesentlicher Unterschied besteht zwischen der Publication von Vigouroux und der unserigen, nämlich der, dass Vigouroux im Gegensatze zu uns in keinem Falle die Zusammensetzung seiner „Silicoalaminure“ ermitteln

wähltem Schmelzansatz ein Gemisch verschiedener Verbindungen erhält, welches als solches sowohl unter dem Mikroskop an der Gegenwart verschiedenartiger Krystallformen, wie durch die Analyse an der wechselnden Zusammensetzung zu erkennen ist.

Wir führen hier einige Beispiele solcher Reguli auf, nach aufsteigendem Gehalt an freiem Silicium geordnet. Die Zusammensetzung jedes Regulus wurde wie früher durch Auflösen in Salzsäure, Wägen des Rückstandes, Entfernung des Siliciums mittelst Natronlauge und abermaliges Wägen ermittelt. Die Werte für gebundenes Si, V und Al sind aus Analyse und Ausbeute annäherungsweise abgeleitet.

Zusammensetzung der Reguli in Procenten.

	VIII	VI	XIII	IV	V	II	III	X	VII
Freies Si	2,4	4,2	4,3	11,7	12,2	14,5	16,4	16,5	39,5
Gebund. Si	6,6	4,9	4,8	3,0	2,9	1,4	4,0	3,2	8,6
Gebund. V	8,1	5,6	5,7	3,7	3,0	1,4	4,0	2,7	7,4
Gebund. Al	1,6	0,7	0,7	0,4	0,3	0,2	0,5	0,2	0,7
Freies Al	81,3	84,4	84,8	80,2	81,4	82,6	75,1	78,3	43,8

<i>octaëdri-</i> <i>sches</i> und <i>hexago-</i> <i>nales</i> Silicid	<i>octaëdri-</i> <i>sches</i> , <i>hexagona-</i> <i>les</i> und <i>mo-</i> <i>noklines</i> (?) verzwilling- <i>tes</i> Silicid	hexagonales und monoklines, ver- zwillingtes Silicid
---	--	---

konnte. Wir glaubten bisher eine besondere Reclamation um so mehr unterlassen zu können, als über unsere Abhandlung bereits vor dem Erscheinen von Vigouroux's Notiz sowohl im Chem. Centralblatt wie in Moissan's *Traité de chimie minérale* IV, 665 (1905) referirt war. Neuerdings sehen wir uns aber doch zu dieser Feststellung genöthigt, weil Vigouroux im Juliheft 1907 des Bull. d. l. soc. chim. de France [4] 1, 789 seine Notiz von 1905 nochmals zum Abdruck bringt, aber von unserer Abhandlung anscheinend noch immer keine Kenntniss hat.

Directe Analysen der Producte.

	VIII.	VI.	XIII.	IV.	V.	II.	III.	X.	VII.
V	49,6	—	—	46,9	—	—	47,1	47,0	45,0
Si	—	—	—	45,4	46,6	48,3	—	—	—
Rückst. (mit HF)	108,3	—	—	97,2	95,3	—	94,9	93,2	88,3

Die Verhältnisse sind hier complicirter als beim Chrom, weil die Anzahl der auftretenden Verbindungen grösser ist. Auch machen sich neben dem Einfluss der Siliciumconcentrationen zufällige Variationen der beiden Metallconcentrationen (Al und V) mehr bemerkbar.

In den Schmelzen mit niedrigem Silicium- und hohem Vanadengehalt (VIII) herrschen kleine Octaëder von ziemlich dunkler Farbe vor. Daneben bemerkt man in geringer Menge grosse hexagonale Prismen. Die letzteren werden bei steigendem Silicium- und etwas abnehmendem Vanadengehalt (VI, XIII) vorherrschend, ohne dass indessen die Octaëder völlig verschwinden. Letzteres tritt erst bei IV ein, während zugleich geringe Mengen anscheinend monokliner, oft verzwilligter Krystallblättchen auftreten. Diese nehmen bei weiterem Steigen des Si und Fallen des Vanadins noch mehr zu und die hexagonalen Krystalle treten zurück. Doch werden alle Krystalle schliesslich sehr klein und ihre Formverschiedenheiten undeutlich.

Diese krystallographische Betrachtung der Schmelzproducte im Verein mit dem Resultate der Analysen liess es am aussichtsreichsten erscheinen, zunächst auf die Isolirung der besonders schön ausgebildeten hexagonalen grossen Krystalle hinarbeiten. In der That gelang es bei den Schmelzen VI, XIII, IV leicht, durch Auslesen ein von den Nebenformen völlig freies und sehr schön krystallisirtes Product von durchaus einheitlichem Habitus zu isoliren.

Hexagonales Silicid, $V_8Al_3Si_{13}$.

Die qualitative Analyse ergab ebenso wie bei allen anderen Producten Vanadin, Silicium und Aluminium. Die quantitative Analyse bot einige Schwierigkeiten.

Zur *Bestimmung des Vanadins* benutzten wir das mass-analytische Verfahren nach den Angaben von Holverscheidt (Dissert. Berlin 1890). Die Krystalle wurden hierzu in Flusssäure gelöst, darauf letztere unter Zusatz von Schwefelsäure abgedampft. Dann wurde die grüne Lösung mit Salpetersäure oxydirt, die Salpetersäure wieder verjagt und mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen. Von der auf 100 ccm gebrachten Flüssigkeit wurden je 20 ccm mit schwefliger Säure reducirt, bis zum Verschwinden der SO_2 gekocht und schliesslich noch ein CO_2 -Strom hindurchgeleitet, um die letzten Spuren von schwefliger Säure zu vertreiben. Alsdann wird auf circa 500 ccm verdünnt und in der Wärme titirt²⁾. Der Farbumschlag ist sehr scharf. Diese Reduction mit schwefliger Säure gab uns bei Controlanalysen sehr gute Uebereinstimmung sowohl mit den angewandten Vanadinmengen wie unter einander und wir ziehen sie der Verwendung von Schwefelwasserstoff vor.

Zur *Bestimmung des Siliciums* wurde die Substanz im Silbertiegel mit Aetznatron aufgeschlossen, die Schmelze in warmem Wasser gelöst und mit Salpetersäure abgedampft. Darauf wurde nochmals mit concentrirter Salpetersäure bis zur Trockenheit verdampft und dann längere Zeit auf 140° erhitzt. Der trockne Rückstand wurde mit verdünnter Salpetersäure behandelt, die Kieselsäure abfiltrirt und gewogen. Zur Controlle wurde sie jedesmal noch mit Flusssäure abgedampft.

²⁾ Wiederholt beobachteten wir hierbei, weit vor dem Ende der Titration, das Auftreten einer *Rothfärbung*, deren Nüance völlig der Uebervanadinsäure gleicht — eine Bestätigung der Ansicht Manchot's, dass bei den Oxydationsreactionen zunächst Primäroxyde von meist superoxydartigem Charakter entstehen (diese Annalen **325**, 93 (1902).

Zur *Bestimmung des Aluminiums* benutzten wir die Angaben von Bettendorf³⁾. Das Filtrat von der Kieselsäure wurde mit überschüssigem Ammoniak versetzt, wodurch gelbes Aluminiumvanadat gefällt wird. Hierauf setzte man eine Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ zu und erwärmte auf dem Wasserbade. Es bildet sich dann lösliches Ammoniumvanadat und unlösliches Aluminiumphosphat, welches letztere sich als schleimiger Niederschlag absetzt. Es wird durch Decantiren ausgewaschen, abfiltrirt und nach dem Verbrennen des Filters geglüht und als AlPO_4 gewogen.

Schmelze VI (ausgelesene Krystalle).

0,4286 g gaben 0,3965 SiO_2 und 0,1237 AlPO_4 .

0,08768 g verbrauchten im Mittel 7,55 ccm Permanganat (0,11155 norm.), entspr. 0,04312 V; desgleichen 0,1349 g verbrauchten 11,45 ccm Permanganat (0,11336 norm.), entspr. 0,06646 Vanadin.

Schmelze XIII (ausgelesene Krystalle).

0,4524 g gaben 0,4225 SiO_2 und 0,1241 AlPO_4 .

0,1618 g verbrauchten 13,6 Permanganat (0,11354 norm.), entspr. 0,07906 V.

0,2093 g verbrauchten 17,75 Permanganat (0,11345 norm.), entspr. 0,1031 V.

Schmelze IV (ausgelesene Krystalle).

0,4657 g gaben 0,4300 SiO_2 und 0,1267 AlPO_4 .

0,2501 g „ 0,2347 SiO_2 „ 0,0692 AlPO_4 .

Zur weiteren Controle wurde die Summe von Vanadin und Aluminiumoxyd bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die Substanz in Flusssäure gelöst, die Flusssäure durch Abdampfen mit concentrirter Schwefelsäure völlig verjagt⁴⁾, behufs Oxydation der Rückstand mit Salpetersäure abgedampft und bis zur Gewichtsconstanz geglüht.

³⁾ Poggendorff's Annalen **10**, 12 (1877).

⁴⁾ Da die Literatur keine Angaben hierüber enthält, bemerken wir dass es nothwendig ist, vor dem Glühen die Flusssäure völlig zu vertreiben. Im anderen Falle verflüchtigt sich Vanadinsäure. Wir fanden sie beim Abdampfen mit Flusssäure als dicken Beschlag auf dem Deckel der Platinschale. Wenn dagegen die Flusssäure

Schmelze VI (ausgelesene Krystalle).

0,1349 g gaben 0,1380 Rückstand.

Schmelze XIII (ausgelesene Krystalle).

0,1618 g gaben 0,1626 Rückstand.

0,2093 g „ 0,2100 Rückstand.

		Gefunden		
		VI.	XIII.	IV.
V		49,18	48,86	—
		49,27	49,26	—
Si		43,5	43,9	43,42
				44,1
Al		6,4	6,08	6,2
		—	—	6,14
Rückst. für V_8Al_{12} .	{	55,82	56,06	—
		—	55,97	—
		Berechnet für		
		$V_8Al_2Si_{12}$	V_4AlSi_6	V_4AlSi_7
V		49,17	50,90	47,55
Si		44,32	42,36	46,16
Al		6,5	6,73	6,29
Al_2V_8		55,67	57,59	53,84

Die Analysen lassen zunächst keinen Zweifel darüber, dass das Atomverhältniss von Vanadin zu Aluminium 4 : 1 ist. Es lässt sich aber keine Formel mit V_4Al aufstellen, in welche der gefundene Si-Gehalt hineinpasst, vielmehr fällt das gefundene Atomverhältnis mit 4 : 1 : 6,5 genau in die Mitte zwischen V_4AlSi_6 und V_4AlSi_7 , woraus sich die Berechtigung der vielen Si-Atome in Formel $V_8Al_2Si_{13}$ ergibt.

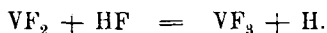
Eigenschaften. Die Substanz bildet sehr schöne, bis 1 cm lange, prismatische Nadeln von weissgrauer Farbe und starkem Glanz. Nach näherer Untersuchung, die der Eine von uns, H. Fischer, im hiesigen mineralogischen Institut ausführte, zeigen sie das hexagonale Prisma und die hexagonale

vor dem Glühen durch Abdampfen mit Schwefelsäure völlig verjagt war, stimmte bei Controlversuchen mit bekannten Mengen das Gewicht des verbleibenden V_2O_5 genau mit dem angewandten überein.

Bipyramide. Constanter Prismenwinkel 60° , Winkel zwischen den Pyramidenflächen 50° (im Mittel), zwischen Pyramiden und Prismen $31^{\circ} 40'$ (im Mittel), basische Spaltbarkeit.

Dichte 4,3. Härte etwas über 5. Glas wird nur schwach, Stahl und Apatit sehr deutlich geritzt.

Chemische Eigenschaften. Das Vanadin liegt im zweiwertigen Zustande vor. Mit Flusssäure reagirt die Substanz sehr heftig unter starker Selbsterhitzung. Bei völligem Luftabschluss und Vermeidung eines Ueberschusses an Flusssäure erhält man eine intensiv *rothviolette* Lösung, deren Farbe somit das bisher noch nicht bekannte *Vanadinbifluorür*, VF_2 , anzeigt. Bei Luftzutritt bekommt man eine grüne Lösung, ebenso auf Zusatz *überschüssiger* Flusssäure, indem das Bifluorür Wasserstoff entwickelt:



Das Vanadinbifluorür verhält sich hierin wie das Chlorür. Bei der Auflösung in Flusssäure bleibt kein Rückstand. (Abwesenheit von Kohlenstoff.)

Gegen die meisten anderen Agentien ist die Substanz sehr widerstandsfähig. In concentrirter Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser und Schwefelsäure bleibt sie auch beim Kochen blank. Ueber der Bunsenflamme im Sauerstoffstrome erhitzt, verändert sie sich ebenfalls nicht. Gegen schmelzendes Kaliumchlorat ist sie sehr beständig. Schmelzendes Alkalicarbonat greift langsam an, schmelzendes Alkali löst stürmisch. Chlor greift in der Kälte nicht an, bei beginnender Rothglut kommt die Sustanz ins Glühen und wird quantitativ in flüchtige Chloride verwandelt.

Für die Darstellung dieser durch ihre Schönheit und leichte Zugänglichkeit ausgezeichneten Substanz verfährt man am besten so, dass man 11,5 g Ammoniummetavanadat, 72 g Aluminium und 65 g K_2SiF_6 circa $1\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde bei stärkster Glut des Perrot- oder Rössler-Ofens schmilzt (Schmelze XIII). Der Regulus von 69,7 g lieferte nach Behandeln mit Salz-

säure 10,6 g Rückstand und nach Entfernung des freien Siliciums 7,6 g Silicid, aus welchem mehrere Gramm der grossen hexagonalen Krystalle durch Auslesen leicht zu gewinnen sind.

Ansatz VI mit 9,8 Ammoniumvanadat, sonst gleich, lieferte fast genau dasselbe Resultat.

Bei Ansatz IV dagegen mit 4 g Vanadat, 45,5 g Al, 60 g K_2SiF_6 enthielt das Product (3,4 g) viel mehr von dem Silicidreichen Nebenproduct, wie ein Vergleich der directen Analyse mit der Analyse ausgelesener Krystalle (siehe oben) zeigt.

2. Constitution der Silicide.

In einer früheren Abhandlung⁵⁾ wurde bereits darauf hingewiesen, dass manche Silicide viel mehr Silicium enthalten, als nach der Werthigkeit der in ihnen enthaltenen Metalle gebunden sein kann. Auch wurde dort entwickelt, wie man durch Vergleich der auf die Metalle entfallenden Valenzen mit der Menge Wasserstoff, welche die Verbindung entwickelt, einen Schluss auf die Constitution der Substanz ziehen kann. Es wurden nach diesem Verfahren Constitutionsformeln für die Silicide $Cr_4Al_2Si_6$ und $Cr_4Al_2Si_8$ aufgestellt, und in ihnen eine Verkettung von vier bzw. sechs Si-Atomen dargethan.

Auch bei der hier neubeschriebenen Substanz $V_8Al_2Si_{18}$ ist die Anzahl der Siliciumatome viel zu gross, als dass diese sämmtlich durch die Valenzen der Metallatome (Vanadin und Aluminium) gebunden sein könnten.

Wir haben deshalb wiederum den Wasserstoff gemessen, welcher bei der Zersetzung mit Flusssäure entwickelt wird. Wir bedienten uns hierbei des früher beschriebenen Apparates. Bei Nr. 1 und 2 wurde die Substanz mit Flusssäure, bei Nr. 3 und 4 zuerst mit Flusssäure und dann mit Kalilauge zerlegt. Bei der Flusssäureeinwirkung wurde zugleich erwärmt.

⁵⁾ Manchot und Kieser, diese Annalen **342**, 356 (1905). Ebenda S. 357, Zeile 18 von oben ist im Text das Wort „doppelt“ zu streichen.

Wasserstoffbestimmungen.

Schmelze XIII (analysirte Krystalle).

- I. 0,1202 g gaben 132,0 ccm feuchten Wasserstoff bei 20,9° und 753,5 mm Druck.
- II. 0,0986 g gaben 107,0 ccm feuchten Wasserstoff bei 20,5° und 749,5 mm Druck.
- III. 0,0892 g gaben 110,2 ccm feuchten Wasserstoff bei 20,0° und 750,0 mm Druck.
- IV. 0,1085 g gaben 125,7 ccm feuchten Wasserstoff bei 18,9° und 747,0 mm Druck.

	Gefunden (0°, 760 mm)	Berechnet f. 74 Val.	Berechnet f. 82 Val.
I.	118,6 ccm	118,5 ccm	131,3 ccm
II.	95,9 „	97,2 „	107,9 „
III.	98,6 „	87,9 „	97,5 „
IV.	113,1 „	107,0 „	118,5 „

Vom Grammolekül $V_8Al_2Si_{13}$ müssen 74 g Wasserstoff entwickelt werden, wenn das Vanadin zweiwerthig gerechnet wird. Die Messungen Nr. 1 und 2 scheinen dem direct zu entsprechen. In Wirklichkeit ist aber die Sachlage complicirter. Man erhielt nämlich in beiden Fällen, weil mit überschüssiger Flusssäure operirt wurde, eine *grüne* Lösung, nicht eine *rothe* (vgl. oben), folglich muss in dem aufgefangenen Wasserstoff das Volumen, welches dem Uebergange des zweiwerthigen Vanadins in die dreiwertige Form entspricht, schon enthalten sein. Man hat also in Wirklichkeit *zu wenig* Wasserstoff, nämlich 74 statt 82 g gefunden und dies kann nur daran liegen, dass die Siliciumatome *nicht* den gesammten Wasserstoff, der ihrer vollständigen Ueberführung in SiF_4 entspricht, entwickeln, sondern Bindungen zwischen Siliciumatomen vorhanden sind, welche durch die Flusssäure nicht gelöst werden. In diesem Falle muss nach beendeter Zersetzung mit Flusssäure auf Zusatz von Kalilauge eine zweite Wasserstoffentwicklung einsetzen und ein grösseres Gesamtvolumen Wasserstoff aufgefangen werden, als bei Zersetzung mit Flusssäure allein. In der That konnte sowohl diese zweite Wasserstoffentwicklung wie die Vergrösserung des Wasserstoffvolumens beobachtet werden (Versuch Nr. 3 und 4).

Es wurde also hier genau die gleiche Erscheinung beobachtet, welche früher von Manchot und Kieser bei einem Chromaluminiumsilicid beschrieben wurde, d. h. *es wurden wiederum Bindungen zwischen Siliciumatomen festgestellt, welche durch Flusssäure nicht gelöst werden.*

Die Versuche Nr. 3 und 4 genügen, um die Volumzunahme qualitativ festzustellen. Sie wurden nicht weiter fortgesetzt, weil offenbar Schwankungen vorauszusehen sind, je nachdem, ob die Zersetzung des Vanadinbifluorürs eine vollständige ist oder nicht. In der That fanden wir einige Male im Innern der Papierhülse, in welcher sich die Substanz bei dem Eintauchen in Flusssäure befindet (vergl. die frühere Beschreibung), noch Reste des rothen Bifluorürs.

Vergleicht man weiter die Anzahl der von Seiten der Metallatome disponiblen Valenzen mit der Gesamtzahl der vorhandenen Siliciumvalenzen, so ergibt sich, dass $52 - 22 = 30$ Siliciumvalenzen oder $7\frac{1}{2}$ Si-Atome nicht direct an Vanadin und Aluminium gebunden sein können. Es bleibt also nur die Möglichkeit, dass diese übrigbleibenden Si-Atome an einander gekettet sind.

Versucht man eine Structurformel aufzustellen, so gelingt es überhaupt nicht, eine solche zu construiren, bei der *nur* 8 Si-Atome mit einander verkettet sind, vielmehr gelangt man bei symmetrischer Formel zu einer Verkettung sämmtlicher 13 Si-Atome; aber auch wenn man eine alternirende Anordnung von Metall- und Si-Atomen bevorzugt, ist die Anzahl der direct mit einander verbundenen Si-Atome noch grösser als acht. Bei Annahme von Bindungen der Metalle unter einander wird sie natürlich noch grösser. Wir wollen den Betrag dieser Anzahl nicht weiter urgiren. Auf jeden Fall ergibt sich, dass *in der von uns dargestellten Verbindung mehr als acht Si-Atome unter einander zu einer Kette verbunden sein müssen.*

Eine andere Möglichkeit, die Constitution solcher Verbindungen zu erklären, wäre nur noch die, dass man eine mole-

kulare Addition ohne Verkettung einzelner Atome von Silicium annähme.

Eine derartige Absättigung der gesammten in einem Atom-complex noch vorhandenen Affinität hat zwar Werner auf dem Gebiete der complexen Salze mit grossem Erfolge vertreten, sich aber doch an bestimmte Definitionen und Typen gehalten, während hier die Vorstellung sehr unklar und verschwommen würde. Ferner spricht hiergegen die hohe Bildungstemperatur, das oben beschriebene Verhalten gegen Flusssäure und die ausserordentliche Widerstandsfähigkeit der Substanz gegen chemische Agentien, wie Sauerstoff und namentlich Alkalien, zumal bei der grossen Anzahl der als angelagert zu betrachtenden Si-Atome.

Viel plausibler erscheint die Uebertragung des beim Kohlenstoff bewährten Verkettungsprincipes auf das Silicium. Es wäre ja auch sehr auffallend, wenn eine Eigenschaft, welche ein Element in so hohem Grade besitzt, bei allen anderen Elementen gar nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maasse vorhanden sein sollte. Dagegen ist es einleuchtend, dass bei dem Silicium, welches dem Kohlenstoff im System am nächsten steht, diese Eigenschaft stärker entwickelt ist als bei allen anderen Elementen.
