

1 C.C. Kupferchlorür entsprach 6,15 Mgrm. Fe.

1 Grm. des Kupfersteins gelöst und titirt erforderte

a) 43,1 C.C. = 26,50 p.C. Fe

b) 43,0 „ = 26,44 „ „

26,47 Mittel.

Diese Ergebnisse lassen wohl über die Genauigkeit der maassanalytischen Bestimmung des Eisens mittelst Kupferchlorür keinen Zweifel übrig und geben zu ihrer Verwendung nicht allein in der Technik, sondern auch bei wissenschaftlichen Untersuchungen, die beste Hoffnung.

## XLVII.

### Ueber das Verhalten des Siliciumcalciums und des Siliciummagnesiums zu Stickstoff und über eine neue Oxydationsstufe des Siliciums.

Von

A. Geuther.

(Im Auszuge aus der Jen. Zeitschrift. 2, 2. 1865.)

Man weiss, dass das Silicium im Stande ist in hoher Temperatur sich mit dem Stickstoff zu vereinigen, und das ferner das Magnesium ausgezeichnet ist durch die Leichtigkeit, mit der es sich das Stickgas aneignet und damit Stickstoffmagnesium bildet. Es schien der Mühe werth zu ermitteln, wie sich Verbindungen des Siliciums mit Metallen dem Stickstoff gegenüber verhalten würden, vor Allem auch deshalb, weil das Silicium häufig als dem Kohlenstoff nahe verwandt betrachtet worden ist und dann die Entstehung von Körpern möglich war, welche das Analogon der Cyanmetalle sein würden.

#### Silicium und Stickstoff.

Versuche über die Bildung von Stickstoffsilicium ergaben, dass das Silicium erst bei einer seinem Schmelzpunkt\*)

\*) Derselbe liegt nach Deville zwischen dem des Gusseisens und Stahls.

nahen Temperatur befähigt wird sich mit Stickstoff zu verbinden. So schwer auch darnach die Aufnahme des Stickgases vom Silicium erfolgt, so konnte doch vermuthet werden, dass es bei Gegenwart von Metallen leichter geschähe.

## II. Siliciumcalcium und Stickstoff.

Zunächst wurde das von Wöhler\*) entdeckte Siliciumcalcium angewandt. Nach mehrstündigem Erhitzen einer abgewogenen Menge dieser Verbindung bis zur starken Hellrothgluth im Stickgasstrom hatte dasselbe 5,2 p.C. an Gewicht zugenommen. Aber nur die Oberfläche war verändert, hatte ihren Glanz verloren und ein dunkleres Aussehen erhalten, mit Kalihydrat geschmolzen entwickelte sie Ammoniak. Die darunter liegende Hauptmenge hatte die frühere Farbe und den Glanz unverändert bewahrt und zeigte das Verhalten der ursprünglichen Substanz, indem sie mit Salzsäure leicht gelbes Siliciumoxyd lieferte. Das Resultat der Einwirkung des Stickstoffs ist also, dass sich oberflächlich unter Abscheidung von Silicium etwas Stickstoffcalcium bildet.

## III. Siliciummagnesium und Stickstoff.

Die nächste Aufgabe war, eine Methode ausfindig zu machen, nach welcher *Siliciummagnesium* in grösserer Menge und in reinem Zustande erhalten werden konnte. Wöhler\*\*) hat bereits bei der Darstellung der zur Bereitung von Siliciumwasserstoff dienenden Schlacke grauschwarze Metallkugeln beobachtet, welche sehr lebhaft mit Säuren selbstentzündliches Siliciumwasserstoffgas entwickelten und dabei Siliciumoxyd mit oder ohne freies Silicium hinterliessen. An einigen derselben war noch weisses Magnesium sichtbar und aus ihnen konnte durch Behandeln mit Salmiaklösung, welche das Magnesium entfernte, krystallisirtes Siliciummagnesium, freilich nur in sehr geringer Menge, erhalten werden. Ich versuchte zunächst diese Verbindung durch Zusammenschmelzen von Magnesium und Silicium unter

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 127, p. 256. Dies. Journ. 92, 362.

\*\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 107, p. 117.

einer Decke von Kochsalz zu erhalten, indess ohne günstigen Erfolg. Anders war das Resultat, als ich an Stelle des Siliciums Kieselfluornatrium anwandte. Das Magnesium reducirte sehr leicht Silicium und dieses vereinigt sich bei der durch die Reduction entstehenden hohen Temperatur mit Magnesium zu der Verbindung. Die bei der Reduction entstehende Hitze ist so bedeutend, dass man, um das explosionartige Sieden des Magnesiums zu vermeiden, wodurch leicht der ganze Tiegelinhalt herausgeschleudert wird, nur geringe Mengen Metall auf einmal anwenden darf. Am zweckmässigsten verfährt man auf folgende Weise. Man bringt auf den Boden eines kleinen hessischen Tiegels etwas pulverförmiges geschmolzenes Kochsalz, schüttet darauf etwa die Hälfte eines innigen Gemisches aus 7 Grm. Kieselfluornatrium und  $2\frac{1}{2}$  Grm. Pulver von geschmolzenem Kochsalz, legt darauf  $2\frac{1}{2}$  Grm. Magnesium in einem oder mehreren grösseren Stücken und schüttet das übrige Gemisch zu. Man häuft dasselbe um das Magnesium herum so auf, dass letzteres ganz damit bedeckt wird und füllt den dadurch an der Tiegelwand entstehenden Zwischenraum mit Kochsalzpulver aus, mit dem man dann noch das Ganze schwach überschichtet. Nachdem der so bis zur Hälfte gefüllte Tiegel in einen vorher mit glühenden Kohlen versehenen angewärmten Windofen gebracht ist, giebt man rasches Feuer. Ist das Reactionsgeräusch vorüber, so lässt man den Tiegel noch 5—8 Minuten im Feuer und rührt nach seiner Herausnahme mit einem thönernen Pfeifenstiel kurze Zeit vorsichtig um, legt sogleich den Deckel wieder auf und lässt bedeckt erkalten. Nicht selten ereignet es sich dabei und fast immer, wenn der Deckel während der ersten Zeit des Erkaltes öfter gehoben wird, dass von der Magnesiumkugel aus sich über die Kochsalzdecke eine traubenförmige Masse erhebt, aus drei Schichten bestehend, einer dicken weissen äusseren von Magnesia, einer geringeren gelben mittleren von Stickstoffmagnesium und einer geringsten innersten schwarzen von Silicium. Das Auftreten des Stickstoffmagnesiums als ein Verbrennungsproduct des Magnesiums bei beschränktem Luftzutritt ist gewiss erwähnenswerth. Es verräth sich seine Gegenwart sogleich deut-

lich durch den Ammoniakgeruch, den es in gewöhnlicher Luft verbreitet. Nach dem Zerschlagen des Tiegels findet man gewöhnlich einen einzigen Regulus, mehr oder weniger mit Siliciummagnesium beladen. Hat man ein oder mehrere derart mit verhältnissmässig viel weissem Metall und wenig bleigrauer Verbindung erhalten, was bei zu langsamem Heitzen wohl eintritt, oder war die Einwirkung so lebhaft, dass sich einzelne mehr siliciumreiche dunklere Kugeln am obern Theil des Tiegels oder am Deckel vorfinden, was bei zu raschem Feuer eintreten kann, so kann man durch neue Schmelzungen die ersteren magnesiumreicheren Kugeln, als Metall betrachtend, oder die anderen siliciumreichern bei einer neuen Bereitung einfach mit zusetzend, richtig gesättigte Reguli erhalten. Dieselben werden nun, durch wiederholtes Kochen mit reinem Wasser und auf mechanische Weise von allen Schlackentheilen gereinigt, mit einer verdünnten Salmiaklösung (etwa 1 Theil bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Lösung auf 4—5 Th. Wasser), welche das Magnesium unter lebhafter Wasserstoffgasentwicklung Bildung von Chlormagnesium und Ammoniak auflöst, behandelt. Die von der äusseren Schicht herstammenden mehr krystallinische Krusten darstellenden Mengen werden als möglicherweise unrein besonders gesammelt. Da der Salmiak und wie es scheint vor allem das freiwerdende Ammoniak auf die Verbindung langsam zersetzend einwirkt, so ist es wohl nöthig die vom Regulus abgefallenen Krystalle von Zeit zu Zeit aus der Flüssigkeit zu entfernen sie wiederholt mit reinem Wasser zu waschen und bei gelinder Wärme zu trocknen, als auch von Zeit zu Zeit die Salmiaklösung zu erneuern. Die erhaltenen Krystalle sind oberflächlich mit Kieselsäure überzogen, können davon aber, mechanisch durch Reiben, Abschlämmen u. s. w. vollkommen befreit werden. Die Ausbeute beträgt etwa 10 p.C. vom angewandten Magnesium.

Sie stellen bleigraue, wahrscheinlich reguläre Octaëder dar, die im Wasser rasch zu Boden sinken; sie entwickeln damit, vorzüglich Anfangs und in der Wärme schwach Wasserstoffgas. Sie werden durch Salmiaklösung in der Kälte langsam, beim Erhitzen ziemlich rasch unter Wasserstoff-

auch wohl Siliciumwasserstoffentwicklung in weisse Kieselsäure umgewandelt. Mit verdünnter Salzsäure zersetzen sie sich schon in der Kälte vollkommen, Wasserstoff, Siliciumwasserstoff und ein weisses, ihre Form beibehaltendes Siliciumoxyd, von dem weiter unten die Rede sein wird, liefernd.

Zur Analyse wurden dieselben in einer Wasserstoffgasatmosphäre mit verdünnter Salzsäure in der Kälte behandelt, die Magnesialösung abfiltrirt und das Siliciumoxyd entweder mit Ammoniak in Kieselsäure verwandelt oder für sich gesammelt, im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet und gewogen.

Die Analysen ergaben die Zusammensetzung des Siliciummagnesiums zu:  $Mg_3Si_2$ .\*)

Berechnet.	Gefunden.			
	I.	II.	III.	IV.
Mg, 58,8	57,8	56,8	58,0	57,1
Si <sub>2</sub> 40,2	29,1	27,7	28,8	27,3
	(13,1)	(15,5)	(13,2)	(15,6)
<hr/> 100,0				

Wöhler hat die von ihm erhaltene geringe Menge dieser Verbindung ebenfalls analysirt und 52,9 p.C. Magnesium und 30,6 p.C. Silicium als Kieselsäure, in Summa 47,1 p.C. Silicium gefunden und daraus die Formel:  $Mg_3Si$  für die Verbindung abgeleitet. Die von ihm analysirte Substanz ist aber nicht ganz rein, sondern kieselsäurehaltig gewesen, da die Kugeln „so lange mit Salmiaklösung behandelt worden waren, als der Rückstand noch Wasserstoff entwickelte,“ und da, wie oben erwähnt in Berührung mit Salmiak die Verbindung unter Verlust von Magnesium sich mit einer Kieselsäureschicht überzieht, welche nur durch Reiben entfernt werden kann. Daraus erklärt sich der geringere Magnesiumgehalt und der grössere Kieselsäuregehalt, den Wöhler gefunden hat.

Ich erwähne hier sogleich noch ein zweites krystallisiertes Product der Einwirkung von Magnesium auf Kieselfluornatrium, das sich in der Schlacke findet und nach dem Auskochen derselben mit Wasser zurückbleibt. Es ist das

\*) Si = 21.

eine in Würfeln (meist hohl, wie beim Kochsalz) krystallisirte Doppelverbindung:  $\text{NaFl}_2\text{MgFl}$ , welche man auch erhält, wenn man Chlormagnesium mit einem Ueberschuss von Fluornatrium und Kochsalz zusammenschmilzt und welche im amorphen Zustande Ch. Tissier beim Kochen von Magnesia mit Fluornatrium erhalten hat. Die nach dem Auslaugen der Schlacke bleibenden Krystalle sind noch durch freies Silicium verunreinigt, was leicht beim Behandeln mit einem Gemisch von Flusssäure und Salpetersäure verschwindet. So gereinigt wurden dieselben fein gerieben mit conc. Schwefelsäure zur Analyse aufgeschlossen. Hr. Dr. Alsberg fand darin 21,6 p.C. Natrium und 23,0 p.C. Magnesium; in einer anderen Portion 23,7 p.C. Magnesium.

	Berechnet.	Gefunden.	
Na	22,1	21,6	—
Mg <sub>2</sub>	23,1	23,0	23,7
Fl <sub>2</sub>	54,8	—	—
	<hr/> 100,0		

Die Einwirkung des Stickgases auf das Siliciummagnesium wurde in derselben Art vorgenommen, wie beim Siliciumcalcium, es wurde die Hitze langsam vermehrt und zuletzt bis zum starken Glühen gesteigert. Nachdem im Stickgasstrom erkaltet war, fand sich an Stelle der bleigrauen Siliciummagnesiumkrystalle eine schwarze Masse, die sich wie ein Gemenge von Silicium und Stickstoffmagnesium verhielt. An feuchter Luft bildete sie Ammoniak, mit Wasser zusammengebracht erhitzte sie sich unter Bildung von viel Ammoniak und Magnesia, welche letztere durch verdünnte Säuren ohne Gasentwicklung aufgelöst wurde, unter alleiniger Zurücklassung des im Ansehen unverändert bleibenden Siliciums. Es fand also auch hier nicht die Bildung eines Stickstoffsiliciummetalls statt, sondern auch nur die Bildung von Stickstoffmetall unter Entbindung des Siliciums.

Diese negativen Resultate bestätigen nur das, was Wöhler und Deville bei Gelegenheit ihrer Untersuchungen über das Bor ausgesprochen haben, dass dieses nämlich dem Kohlenstoff näher steht, als das Silicium. Noch erwähne ich hier eines Versuchs, ein *Bormagnesium* durch Einwirkung von Magnesium auf Borfluornatrium zu erhalten. Es

findet in der Glühhitze Einwirkung statt und ohne bemerkbare Reaction wird Bor reducirt, dasselbe vereinigt sich aber nicht mit dem Magnesium, es findet sich auch nur in der äusseren Schicht des Regulus und bleibt beim Auflösen desselben in Salmiak als schwarzes amorphes Pulver zurück

#### IV. Siliciumoxyd aus Siliciummagnesium.

Wöhler fand, dass das Siliciummagnesium sich mit Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoff und Siliciumwasserstoff umsetzt in ein weisses Siliciumoxyd, dessen Zusammensetzung nicht näher untersucht ist. Zu seiner Darstellung wurde das Siliciummagnesium in einem Kölbchen mit etwas Wasser übergossen, dann ein Röhrchen, nach Art der Kohlensäurebestimmungsapparate, gefüllt mit concentrirter Salzsäure, deren Oberfläche mit einer dünnen Wasserschicht bedeckt war, in dasselbe gestellt und durch den mit 2 Röhren (wovon die eine bis in das obere Drittheil des Kolbenbauches reichte) versehenen Kork mit Wasserstoff vollkommen erfüllt. Nun wurde durch Neigung des Apparates von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure aufliessen gelassen. Es trat lebhafte Gasentwicklung und allmählich stärker werdendes Schäumen unter beträchtlicher Erwärmung ein, welche letztere durch Abkühlen mit kaltem, am besten Eiswasser, zu verhindern gesucht wurde. Das austretende Wasserstoffgas fängt bald an zu rauchen und entzündet sich darauf von selbst, mit rother Flamme unter Bildung von Kieselsäure und etwas Silicium verbrennend. Beim Erhitzen des Wegleitungsrohrs der Gase wird eine Menge amorphes Silicium abgeschieden. Hat die Gasentwicklung im Innern des Kölbchens auch bei neuem Zufluss von Säure aufgehört und hat die Substanz ein nahezu weisses Aussehen angenommen, so lässt man noch etwa 2 Stunden dieselbe mit der überflüssigen Säure in Berührung unter steter Abkühlung von Aussen und fortgesetztem Hindurchleiten von Wasserstoff. Schliesslich filtrirt man ab, wäscht mit eiskaltem Wasser aus, wobei häufig durch Zerplatzen kleiner Schaumbläschen, welche nicht durch Bewegung oder Berührung zum Zerbersten gebracht werden können, eine Entzündung ihres gasförmigen Inhalts erfolgt, presst das

Filter gelinde zwischen Papier und bringt es dann sogleich ausgebreitet über Schwefelsäure unter die Glocke der Luftpumpe.

Das so erhaltene Siliciumoxyd ist, bei Anwendung von reinem Siliciummagnesium, vollkommen weiss, hat die octädrische Gestalt des letzteren beibehalten und sinkt im Wasser leicht unter. Unter dem Mikroskop bei durchfallendem Lichte betrachtet ist es durchsichtig, bei auffallendem Lichte stark glasglänzend. Es besitzt alle die von Wöhler für weisses Siliciumoxyd angegebenen Eigenschaften: es entwickelt mit Alkalien schäumend Wasserstoffgas, es verbrennt bei starkem Erhitzen in der Luft unter Erglühen zu Kieselsäure und unter Abscheidung von etwas amorphem Silicium, im Röhrchen erhitzt liefert es mehr des letzteren neben einem an der Luft rauchenden Gase, desgleichen beim Erhitzen im Wasserstoffgas, mit salpetersaurem Silberoxyd übergossen wird es sogleich braunschwarz. Es trägt eine ziemlich hohe Temperatur ohne Veränderung. Der concentrirten Schwefelsäure gegenüber verhält es sich, wie Silicon, es kann damit ohne Veränderung gekocht werden, sogar beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure wird es, wenn überhaupt, nur langsam oxydirt, gleich dem Silicon.

Die Analyse des Oxyds wurde in der Art ausgeführt, dass zur Wasserstoffbestimmung dasselbe mit feinem Kupferoxyd gemischt nach Art der organischen Elementaranalyse verbrannt, zur Siliciumbestimmung dasselbe mit Hülfe von Alkalien in Kieselsäure übergeführt wurde.

Diese Analysen zeigten unbedingt auf das Hydrat eines Bioxyds von Silicium, nur schienen sie in Zweifel zu lassen, ob demselben die Formel:  $3\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $4\text{SiO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$  zukomme.

Berechnet nach der Formel.	Gefunden.			Berechnet nach der Formel
$3\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	I.	II.	III. *)	$4\text{SiO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$
Si 48,8	46,7	—	48,3	48,0
H 1,6	2,0	2,1	1,9	1,7
O 49,6	—	—	—	50,3
100,0	—	—	—	100,0

\*) Die Substanz II. und III. ist das bei der Analyse des Siliciummagnesiums II. und III. erhaltene Oxyd.



Während dieser Analysen hatte sich die ausserordentlich hygroskopische Natur des Siliciumoxyds mehrfach gezeigt und diese ist es jedenfalls, welche bei der Analyse I., obwohl die Substanz vorher auf 170° erhitzt worden war und obwohl sie den niedrigsten Siliciumgehalt besitzt, den gefundenen hohen Wasserstoffgehalt bedingte. Die Wasseraufnahme muss während des Umfüllens der Substanz aus dem Trockenrohr in die anderen Gefässe erfolgt sein.

Es hatte sich ferner bei einer Darstellung des Oxyds, bei welcher die Abkühlung während der Darstellung nicht besonders gut war und bei der das entstandene Oxyd eine Nacht über in Zimmertemperatur mit dem sauren Wasser zusammenblieb, gezeigt, dass es dadurch eine bedeutende Veränderung in seiner Zusammensetzung erlitten hatte, indem es silicium- und wasserstoffärmer (es enthielt nur 47,5 p.C. und 1,4 p.C.) aber sauerstoffreicher geworden war<sup>\*)</sup>. Während der Analysen von diesem unreinen Oxyd hatte sich ferner herausgestellt, dass dasselbe ohne jegliche Veränderung bis auf 130° und darüber auch in der Luft erhitzt werden kann, wie das auch Wöhler von dem aus Chlorür erhaltenen Oxyd angiebt, welches eine Temperatur bis 300° ohne Veränderung verträgt.

Alle diese Erfahrungen wurden nun bei der Darstellung und Analyse einer neuen Oxydmenge aus einem vollkommen reinen Siliciummagnesium (IV. s. oben) auf das Sorgfältigste benutzt. Während der Darstellung, welche nur 4 Stunden in Anspruch nahm, war jede Erwärmung über 0° vermieden worden, beim Abfiltriren wurde der vorhandene Schaum sorgfältig von dem schwereren Oxyd getrennt und nach dem Abpressen mit Papier sogleich die Trocknung des ausgebreiteten Filters über Schwefelsäure im leeren Raum in einem, nur einige Grade über 0° warmen Zimmer bei Abschluss des Lichtes vorgenommen. Es war blendend weiss.

---

<sup>\*)</sup> Dasselbe entwickelte auch mit Kalilauge weniger Wasserstoffgas, als das später dargestellte reine Oxyd, etwa nur  $\frac{1}{2}$  soviel als dieses, nämlich 1,4 p.C.

Die Analyse ergab für das reine Oxyd die einfache Formel:  $2\text{SiO}_2, \text{HO}$ .

	Berechnet.	Gefunden.	Entwickelter Wasserstoff:
$\text{Si}_2$	50,6	50,5	Berechnet. Gefunden.
$\text{H}$	1,2	1,5	2,4 p.C. 2,4 p.C.
$\text{O}_2$	48,2	—	
	100,0		

### V. Die übrigen Siliciumoxyde.

Es entsteht nun die Frage, in welchem Zusammenhange steht dieses Oxyd mit den übrigen Siliciumoxyden und zunächst mit dem von Wöhler auf 2 verschiedene Weisen erhaltenen weissen Oxyd? Wie verhält es sich mit der Identität dieser beiden letzteren, des aus dem Chlorür und des aus dem Silicon entstandenen, welche Wöhler\*) anzunehmen geneigt ist.

Von einer Identität unseres Oxyds mit dem aus Silicon erhaltenen *Leukon* Wöhler's kann keine Rede sein, das letztere ist, obgleich es auch weiss aussieht und sich im Allgemeinen dem unseren analog verhält, doch viel silicium- und wasserstoffreicher. Mit dem analogen Verhalten ist aber nicht der geringste Beweis für die Identität beider geliefert, so wenig unser Oxyd und das Leukon in ihrem chemischen Verhalten differiren, differiren auch das Silicon und das Leukon. Gesetzt, ersteres hätte nicht eine *orange*, sondern gleichfalls eine *weisse* Farbe, so würde man daraus doch keineswegs zu schliessen berechtigt sein, in beiden sei nur eine, sehr siliciumreiche Oxydationsstufe vorhanden, nur sei im Leukon (und dann auch in unserem Oxyd) dieselbe mit Kieselsäure gemengt. Es würde dieser Schluss so unrichtig sein können, wie er es in der Wirklichkeit auch ist. Eine Probe freilich müssen solche in ihren Eigenschaften nahe verwandte Oxydationsstufen, abgesehen von dem stöchiometrisch einfachen Verhältnisse ihrer Bestandtheile, bestehen, die nämlich, dass sie mit der *gleichen Zusammensetzung* unter Umständen, welche keine Zersetzung bedingen aus *verschiedenen Verbindungen entstehen*. Das ist nicht der

\*) Annal. d. Chemie u. Pharm. 127, p. 269.

Fall bei Leukon und unserem Oxyd, es ist aber der Fall bei dem von Wöhler aus Silicium und Chlorwasserstoff erzeugten Oxyd und dem unsrigen aus Siliciummagnesium, wenigstens, was das am sichersten zu bestimmende Element, das Silicium, anlangt. Trotz des bedeutend differirenden Wasserstoffs (circa 1 p.C.) bin ich doch keinen Augenblick zweifelhaft zu erklären:

1) Dass das von Wöhler bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Silicium erhaltene Oxyd der Hauptsache nach das nämliche ist, wie das aus Siliciummagnesium entstandene und

2) dass das aus dem Silicon entstehende Oxyd nicht identisch ist mit dem aus Silicium und Chlorwasserstoff erzeugten.

Was den Wasserstoff anlangt, so zeigen die oben mitgetheilten Bestimmungen von offenbar gleichen Producten, wie verschiedenartig und zwar viel zu hoch derselbe gefunden werden kann, wenn man nicht die äusserste Vorsicht (blosses Trocknen in höherer Temperatur genügt nicht, wenn nicht der sorgfältigste Abschluss von jeglicher Berührung mit feuchter Luft vermieden wird) anwendet. Was die Analysen Wöhler's anlangt, so heisst es dort\*): „den Siliciumgehalt bestimmten wir aus der Kieselsäuremenge, die eine gegebene, bei 150° getrocknete Quantität bei der Oxydation lieferte; der Wassergehalt wurde nach Art einer organischen Analyse durch Glühen mit Kupferoxyd und Ansammlung des Wassers in einem Chlorcalciumrohr bestimmt.“ Daraus geht nicht hervor, das auch die zur Wasserstoffbestimmung angewandte Substanz bei 150° getrocknet worden, zum wenigsten, dass sie sogleich, ohne erst wieder mit feuchter Luft zusammenzukommen, in das Verbrennungsrohr, also von Rohr zu Rohr, gebracht worden ist. Und die aus Silicium und Chlorwasserstoff erhaltene Substanz muss, da sie ein äusserst lockeres Pulver darstellt noch einen höheren Grad von hygroskopischer Natur besessen haben, als die unsere. Die grosse Uebereinstimmung

---

\*) Annal. d. Chemie u. Pharm. 104, p. 104.

in dem für erstere gefundenen Wasserstoff beweist nur, dass alle Bestimmungen unter gleichen Verhältnissen ausgeführt worden sind.

Die von Wöhler früher für dieses Oxyd aufgestellte Formel:  $\text{Si}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  basirt auf dem hohen Wasserstoffgehalt, die gefundenen Siliciummengen stimmen gleich gut mit beiden Formeln.

Kommt diesem Oxyd aber auch die Formel:  $2\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$  zu, so muss natürlich auch dem Chlorür, Bromür und Iodür eine entsprechende zukommen und zwar:  $2\text{SiCl}_2, \text{H}_2\text{Cl}$  u. s. w. Vergleicht man nun die von Wöhler gefundenen analytischen Resultate mit den Werthen dieser Formeln, so ergibt sich gleichfalls die beste Uebereinstimmung im Siliciumgehalt und dem Gehalt an Halogenen, ja bei letzterem noch eine bessere als mit den früheren Formeln. Eine Zusammenstellung wird diess am besten zeigen:

Oxyd.			
$2\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$	Berechnet.	$\text{Si}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$	Berechnet.
Si	50,6		50,0
H	1,2		2,4
O	48,2		47,6
	<u>100,0</u>		<u>100,0</u>

Wöhler fand:

	a.	b.	c.	d.	e.
Si	50,98	50,99	49,6	52,8	52,5
H	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4

Chlorür.			
$2\text{SiCl}_2, \text{H}_2\text{Cl}$	Berechnet.	$\text{Si}_2\text{Cl}_4, 2\text{HCl}$	Berechnet.
Si	19,0		19,0
H	0,5		0,9
Cl	80,5		80,1
	<u>100,0</u>		<u>100,0</u>

Wöhler fand:

Si	19,30	18,98
Cl	81,26	80,70

Bromür.		Wöhler fand:
$2\text{SiBr}_2, \text{H}_2\text{Br}$	Berechnet.	
Si	9,5	8,6
H	0,2	—
Br	90,3	—
	<u>100,0</u>	

		Jodür		Wöhler fand:	
2Si-I <sub>2</sub> , H-I		Si <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , 2H-I		a.	b.
Berechnet.		Berechnet.			
Si	6,2		6,2	6,22	5,59
H	0,1		0,3	—	—
I	93,7		93,5	—	94,11
	100,0		100,0		

Diese Thatsachen scheinen mir die Belege für die oben ausgesprochene Ansicht zu enthalten. Dass an ein Gemenge von Kieselsäure und Leukon in dem Oxyd aus Silicium und Chlorwasserstoff nicht zu denken ist, scheint mir hervorzugehen:

1) aus der Constanz der Zusammensetzung bei diesem Product überhaupt,

2) aus der Thatsache, dass das Product einmal trocken bis auf 300° erhitzt werden kann, ohne Gewichtsveränderung. Wäre Kieselsäure beigemenget, was der Zusammensetzung nach dann in reichem Maasse der Fall sein müsste so würde, da sie natürlich nur als Hydrat vorhanden wäre, nothwendig eine bedeutende Wasserabgabe\*) erfolgen müssen; und

3) aus der ihm ganz entsprechenden Zusammensetzung der Chlor-, Brom-, und Jodverbindungen. Ein Siliciumtrijodid ist noch gar nicht bekannt.

Für das aus dem Siliciummagnesium dargestellte Oxyd, welchem keine andere Zusammensetzung zukommen kann, als 2SiO<sub>2</sub>,HO und dessen damit bewiesener Selbstständigkeit als Oxydationsstufe, ist es natürlich ganz gleichgültig, mag man der oben ausgesprochenen Ansicht im Betreff des aus dem Silicium und Chlorwasserstoff erzeugten Oxyds, beipflichten oder nicht.

Was ist nun aber das *Leukon* Wöhler's? Diese Frage ist schon von Th. Scheerer\*\*) beantwortet worden: es ist ein Siliciumoxydhydrat, zusammengesetzt nach der einfachen Formel: SiO,HO.

---

\*) Vergl. Doveri, Annal. d. Chem. u. Pharm. 67, p. 356; Fuchs ebend. 82, p. 119 und Fremy, Jahresber. f. 1853, p. 350.

\*\*) Dies. Journ. 91, 431.

Berechnet.	Wöhler fand:	
Si 55,3	55,07	56,05
H 2,6	—	2,7
O 42,1	—	—
100,0		

So gut ein dem Siliciumbioxydhydrat entsprechendes Chlörür existirt, eben so gut kann ein dem Siliciummonoxydhydrat entsprechendes Siliciumchlörür:  $\text{SiCl}_2\text{HCl}$  existiren. Es sind Thatsachen bekannt, welche seine Existenz sehr wahrscheinlich machen.

Unter den Oxydarten nämlich, welche Wöhler durch Ueberleiten von Chlorwasserstoff über Silicium im vorgeschlagenen Wasser erhielt, sind einige ausgezeichnet gewesen durch ihren grösseren Siliciumgehalt, durch die Lebhaftigkeit ihres Verbrennens beim Erhitzen an der Luft und durch die Menge des sich dabei abscheidenden Siliciums. Vorzüglich war es das Oxyd, welches bei Anwendung von amorphem Silicium in grosser Menge erhalten worden war, während gleichzeitig fast gar kein (kaum ein Tropfen) flüssiges Siliciumchlörür in dem bis zu  $15^\circ$  abgekühlten U-Rohr gebildet wurde\*). Wöhler schloss daraus auf die Existenz eines zweiten, viel flüchtigeren Chlörürs. Die Annahme, dass ein nach der Formel:  $\text{SiCl}_2\text{HCl}$  zusammengesetztes Chlörür flüchtiger sei, als ein solches von der Formel:  $2\text{SiCl}_2\text{HCl}$  hat, denke ich, nichts Auffallendes.

Wenn nun so neben einem *einfach* zusammengesetzten *Bioxydhydrat* ein *einfach* zusammengesetztes *Monoxydhydrat* des Siliciums existirt, vorausgesetzt natürlich, dass man Si 21 und nicht 14 annimmt, so fragt es sich endlich, ist es nicht möglich auch eine einfache Formel für das *Silicon* zu gewinnen. Auch diess hat, denke ich, keine Schwierigkeiten. Bei dem Versuch, eine Formel für das Silicon aufzustellen, wird zunächst die Annahme gemacht werden müssen, dass unter den von Wöhler analysirten verschiedenen Portionen diejenigen als die reinsten zu betrachten seien, welche den höchsten Siliciumgehalt ergeben haben. Es ist das nur eine ganz in der Natur der Sache begründete An-

---

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 104, p. 105—107.

nahme, da jede Veränderung, welche das Silicon erfährt, seinen Siliciumgehalt vermindert, das Licht schon verwandelt es ja vollkommen in Leukon. Ferner wird bei dem Wasserstoff wohl auch vermuthet werden dürfen, und zwar mit ziemlicher Sicherheit, da das Silicon ein Trocknen bei höherer Temperatur nicht gestattet, dass derselbe durch die Analysen etwas zu hoch und zwar mehr als gewöhnlich, gefunden worden ist. Leider liegt keine Wasserstoffbestimmung der siliciumreichsten Arten des Silicon vor.

In Berücksichtigung dieses glaube ich mit ziemlicher Sicherheit dem *Silicon* die einfache Formel:  $\text{Si}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$  beilegen zu können.

Berechnet.		Wöhler fand:					
Si	71,2	67,13	67,78	68,48	68,27	70,75	70,64
H	1,7	2,48	2,55	2,39	—	—	—
O	27,1	—	—	—	—	—	—
	<u>100,0</u>						

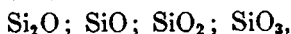
Ob diesem *Semioxydhydrat* des Siliciums ein Chlorür entspricht, ist bis jetzt nicht bekannt, man wird indessen versucht eine Beobachtung Wöhler's\*) dahin zu deuten, die nämlich über ein gegen  $90^\circ$  siedendes Chlorür, dessen Dampf mit Luft gemengt sich beim Erwärmen entzündet und mit rother Flamme unter Abscheidung von viel Silicium abrennt. Freilich könnte gegen eine solche Beziehung die Thatsache angeführt werden, dass dieses hochsiedende Chlorid an der Luft „weissere“ Nebel, als das gewöhnliche Chlorür bildete, während das ihm entsprechende Oxydhydrat doch orange gefärbt ist; indessen kann dabei wieder auf eine andere Thatsache hingewiesen werden\*\*), dass nämlich verdünnte kalte Salzsäure das Kieselcalcium nicht in einen orangefarbenen, sondern in einen farblosen, aus durchsichtigen, perlmutterglänzenden Blättchen bestehenden Körper verwandelt, der ganz andere Eigenschaften, als die *weissen* Oxyde besitzt, der sich nämlich nach dem Trocknen im leeren Raume bei Zutritt der Luft entzündet, oder, wenn er durch etwas beigemengtes Silicon gelblich erscheint und

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 104, p. 108.

\*\*) Ebend. 127, p. 271.

nicht mehr nach dem Trocknen an der Luft sich von selbst entzündet, doch beim Erwärmen an einer Stelle sich zu entzünden beginnt und von selbst fortbrennt mit Hinterlassung brauner Kieselsäure, der überhaupt beim Erhitzen eine viel reichlichere Menge Siliciumwasserstoff entwickelt (also wasserstoffreicher sein muss, als das Silicon und Leukon) und dessen Analyse 54,88 p.C. Silicium ergeben hat. Die Deutung, dass derselbe ein an Hydratwasser reicheres Semi-oxyd als das Silicon und daher farblos sei, ist wohl zulässig ( $\text{Si}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  z. B. verlangt 54,54 p.C. Silicium).

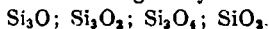
Mag dem auch sein, wie ihm wolle, in dem *Silicon*, dem *Leukon*, dem aus *Siliciummagnesium* entstehenden *Oxyd* und der *Kieselsäure* haben wir eine vollkommene und so einfache Oxydationsreihe des Siliciums:



dass die Frage nach der Zusammensetzung der Kieselsäure, oder richtiger die Frage nach dem Mischungsgewicht des Siliciums als entschieden beantwortet anzusehen ist \*).

Kehren wir nun noch einmal zurück zur Zersetzung des Siliciummagnesiums mit Chlorwasserstoffsäure und fragen wir nach der Umsetzungsgleichung. Aus der Analyse des Siliciummagnesiums ergibt sich, dass nur  $\frac{2}{3}$  vom Siliciumgehalte der Verbindung zur Bildung von Siliciumoxyd verwandt werden (nämlich etwa 27 p.C.), während  $\frac{1}{3}$  des Siliciums als Siliciumwasserstoff sich verflüchtigt (nämlich etwa 13,5 p.C.). Da nun die Zusammensetzung der Verbindung  $\text{Mg}_3\text{Si}_2$ , und die Formel des entstehenden Siliciumoxyds  $\text{Si}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$  ist, so entsteht die Frage, warum denn überhaupt nicht gleich der ganze Siliciumgehalt zu Oxyd unter einfacher Wasserstoff-

\*) Bei  $\text{Si} = 14$  würde die obige Oxydationsreihe sein:



[Zu den Thatsachen, welche Scheerer diess. Journ. 91, 415 zur Begründung der Formel  $\text{SiO}_3$  für die Kieselsäure angeführt hat, sind durch Heldt's Studien über die Cemente (diess. Journ. 94, 129 und 157) auch noch die beiden von Heldt dargestellten Verbindungen  $\text{CaSi}_2 + 2\text{H}$  und  $\text{MgSi}_2 + 2\text{H}$  hinzugetreten.

D. Red.]



gasentwicklung wird. Es scheint mir diess nur unter folgenden 2 Voraussetzungen erklärlich, nämlich

1) dass der Siliciumwasserstoff die Zusammensetzung  $H_2Si_2$  hat und

2) dass sich unser Siliciummagnesium wie eine Verbindung zweier Siliciummagnesium:  $Mg_3Si$  und  $Mg_3Si_2$  verhält ( $3Mg_3Si_2 = 4Mg_3Si + Mg_3Si_2$ ), von denen die erstere nur zur Bildung von Siliciumoxyd, die andere nur zur Bildung von Siliciumwasserstoff Veranlassung giebt.

Dass eine magnesiumärmere Verbindung es ist, welche Siliciumwasserstoff liefert, folgt daraus, dass bei sehr lebhafter Reduction (z. B. wenn 3 oder  $3\frac{1}{2}$  Grm. Magnesium auf einmal angewandt werden, wobei ein Theil leicht aus dem Tiegel geschleudert werden kann) kleinere Kugeln erhalten werden von dunklerem Aussehen und ohne jede Spur freies Magnesium, welche zerdrückt mit Säure übergossen augenblicklich und ausserordentlich lebhaft selbstentzündliches Gas entwickeln, ohne erhebliche Mengen Siliciumoxyd zu hinterlassen. So verhalten sich auch häufig die äusseren Schichten sehr siliciummagnesiumreicher Reguli. Zuweilen sind aber die erhaltenen Kugeln so wenig magnesiumreich noch überhaupt, dass sie als fast reines Silicium betrachtet werden können, denn dann entwickeln sie weder mit Salmiaklösung noch mit Salzsäure irgend beträchtliche Mengen Gas. Diese Erfahrungen bestätigen nur das, was Wöhler\*) schon bei der Untersuchung der kleinen metallischen Kugeln, welche er aus der zur Darstellung von Siliciumwasserstoff dienenden Schlacke ausgesucht hat, beobachtete. Es wird wahrscheinlicherwise sehr schwer sein die Verbindung, welche durch Umsetzung mit Säuren Siliciumwasserstoffgas allein liefert, für sich zu erhalten und es wird deshalb vorläufig jede Beobachtung und jeder mögliche Schluss, welche einen Fingerzeig für die Zusammensetzung des Siliciumwasserstoffs geben können, sorgfältig zu verzeichnen sein.

---

\*) Annal d. Chem. u. Pharm. 107, p. 117.