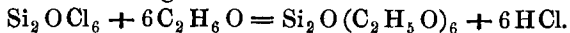


wärme einen Einfluss gewinnt; diese Abweichung kann entweder darin bestehen, daß die Ketten nicht geschlossen, sondern offen sind [die Haftwärme ist dann $= (x - 1) cc$, und die Verbrennungswärme pro 1 Grm. $= \frac{2v + cc}{12} + \frac{cc}{12x}$, also abhängig von x]; — oder darin, daß einzelne der C-Atome nicht mit 2, sondern mit mehr C-Atomen verbunden sind. Dies wäre z. B. der Fall, wenn man folgende Kohlenmodelle vergleicht: das erste, C_6 sei ein Benzol, dem man seine 6 H-Atome genommen hat: die intramolekuläre Verbrennungswärme ist (s. oben) 7500; das zweite, C_{10} sei ein Naphthalin (d. h. ein Zwillingsbenzol nach Gräbe, diese Berichte S. 37), dem man die H-Atome genommen hat: hier wäre die Haftwärme $= 11 cc$, und die Verbrennungswärme $= 7367$; das dritte, C_{14} sei ein ebenso behandeltes Anthracen (Drillingsbenzol, s. Gräbe und Liebermann, diese Berichte S. 50): hier wäre die Haftwärme $= 16 cc$, und die Verbrennungswärme $= 7310$; und so lassen sich noch viele Gruppierungen denken, in welchen einzelne C-Atome mit mehr als zwei anderen verbunden sind.

22. C. Friedel und A. Ladenburg: Ueber ein Siliciumoxychlorür.

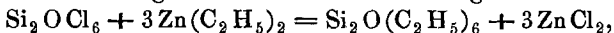
Läßt man die Dämpfe von Chlorsilicium durch ein zum Weißglühen erhitztes Porzellanrohr streichen, so zeigen die condensirten Produkte nicht mehr genau den Siedepunkt des reinen Chlorsiliciums, sondern die Destillation läßt erkennen, daß sich Spuren eines höher siedenden Körpers gebildet haben. Wiederholt man den Versuch sehr oft in der Weise, daß man die condensirte Flüssigkeit bis zu 70° destillirt, die Dämpfe durch das erhitzte Porzellanrohr streichen läßt und die höher siedenden Theile zurückbehält, so kann man nach mehreren Tagen diese fraktioniren und sie so in zwei Flüssigkeiten trennen, von denen die eine Chlorsilicium, die andere ein zwischen 136 und 139° siedender Körper ist. Dieser besitzt die äußern Eigenschaften des Chlorsiliciums; es ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft raucht, wie Chlorsilicium riecht und sich mit Wasser unter lebhafter Salzsäureentwicklung zersetzt. Die Silicium- und Chlorbestimmung, sowie die Dampfdichte entsprechen der Formel $Si^2 O Cl^6$. — Die Anwesenheit des Sauerstoffs, die der Bildungsweise nach erstaunlich scheint und die bei der Analyse nur aus dem Verlust erschlossen wurde, haben wir durch die Reaktionen des Körpers sicher festgestellt: Absoluter Alkohol verwandelt das Siliciumoxychlorür in den Hexakieselsäureäther, eine gegen 235° siedende Flüssigkeit, die von Friedel und Crafts bei der Einwirkung von wässrigem Alkohol auf Chlorsilicium erhalten wurde und welcher die Formel $Si^2 O (C_2 H_5 O)_6$ zukommt. Die Reaktion, welche ganz in der Weise, wie sie bei der

Darstellung von Kieselsäureäther beschrieben ist, ausgeführt wird, verläuft nach der Gleichung:



Wird das Oxychlorür mit Zinkäthyl in einem zugeschmolzenen Rohr bis 180° längere Zeit erhitzt, so erhält man neben andern nicht näher untersuchten Körpern, eine zwischen 230 und 235° siedende Flüssigkeit, welche sich in concentrirter Schwefelsäure löst, durch Wasser wieder ausgeschieden wird — kurz alle Eigenschaften des Siliciumäthoxyds besitzt, eines Körpers, der von Friedel und Crafts bei der Darstellung von Siliciumäthyl als Nebenprodukt erhalten wurde, und der auch entsteht, wenn zweifach gechlortes oder gebromtes Siliciumäthyl mit Kali behandelt wird.

Diese Reaction geht also nach der Gleichung vor sich:



wenn man dabei den entweichenden Gasen und sonstigen Nebenprodukten keine Rechnung trägt.

Nachdem so die Zusammensetzung des neuen Körpers festgestellt war, kam es darauf an, die Bildungsweise desselben zu erklären. In dieser Beziehung lassen die erhaltenen Thatsachen eine doppelte Auslegung zu. Da das zu den Versuchen benutzte Porzellanrohr angegriffen war, so lag die Vermuthung nahe, die Sauerstoffaufnahme durch eine Zersetzung der Glasur des Rohrs zu erklären. Diese Möglichkeit wurde dadurch zur Gewissheit, daß bei dem Ueberleiten von Chlorsilicium über dem Schmelzpunkt nahe gebrachten Feldspath dieses auch theilweise in Oxychlorür übergeht, während dabei gleichzeitig Chlorkalium und Chlornatrium entsteht. Es blieb daher nur noch die Frage zu entscheiden, ob das Chlorsilicium selbst das kiesel-saure Salz angreift oder ob die Spuren von Salzsäure, die sich stets in dem Chlorür gelöst befinden, den Feldspath unter Wasserbildung zersetzen, welches seinerseits die Entstehung des Oxychlorürs, begleitet von der Bildung neuer Mengen Salzsäure, veranlassen könnte. Die Versuche, welche wir zur Lösung dieser Frage anstellten, scheinen uns zu Gunsten der ersten Ansicht zu sprechen, doch ist die Unhaltbarkeit der zweiten nicht geradezu bewiesen: Bei einem Versuch destillirten wir Chlorsilicium über Natrium und ließen die Dämpfe durch ein mit Feldspath gefülltes, zum Weisgglühen erhitztes Rohr streichen — wir schlossen also die Salzsäurebildung so viel als möglich aus und erhielten trotzdem eine den frühern Versuchen gleiche Ausbeute an Oxychlorür (6 Gr. in 10 Stunden). Bei einem zweiten Versuch dagegen ließen wir Salzsäure und Chlorsiliciumdämpfe gleichzeitig auf Feldspath wirken, ohne dadurch die Ausbeute zu verändern.

Versuche, eine zweckmäßigere Darstellung des Oxychlorürs zu finden, haben uns zu folgenden Resultaten geführt: Läßt man Chlorsiliciumdämpfe über erhitztes Bleioxyd streichen, so tritt unter Feuer-

erscheinung vollständige Verbindung ein; d. h. es entsteht kieselsaures Blei und Chlorblei. Werden die Dämpfe von Chlorsilicium über Phosphorsäureanhydrid geleitet, so findet erst Reaktion bei beginnender Sublimation der Phosphorsäure statt; es bildet sich dann Phosphoroxychlorür, daher höchst wahrscheinlich auch Siliciumoxychlorür, doch ist die Ausbeute nicht so vergrößert, daß diese Methode der andern vorzuziehen wäre, besonders da man hier noch die beiden Oxychlorüre von einander zu trennen hätte. Eine fast doppelt so große Ausbeute an Oxychlorür, d. h. ungefähr 1 Gr. pro Stunde, wird erhalten, wenn man trockne Luft oder besser Sauerstoff gleichzeitig mit Chlorsilicium durch eine zum Weißglühen erhitzte Porzellanröhre streichen läßt. Die Oxydation geschieht dann hauptsächlich auf Kosten des freien Sauerstoffs, wofür das hierbei in ziemlich bedeutenden Mengen auftretende Chlor ein Beweis ist. Bei Anwendung dieser Methode muß weit sorgfältiger gekühlt werden, da der Gasstrom nicht unbedeutende Quantitäten von Chlorsilicium wegführt.

Was die Constitution des neuen Körpers betrifft, so entspricht sie zweifelsohne der Formel $\left. \begin{array}{l} \text{SiCl}_3 \\ \text{SiCl}_3 \end{array} \right\} \text{O}$. In dieser Beziehung kann das Oxychlorür dem nur wenig untersuchten Perchlormethyläther an die Seite gestellt werden, weshalb wir für dasselbe den Namen Siliciumperchlormethyläther vorschlagen.

23. C. A. Martius: Ueber die Bereitung von Leuchtgas aus Petroleum.

(Mit Abbildung.)

Veranlaßt durch den außerordentlich billigen Preis des Petroleums wurden in den letzten Jahren vielfach Versuche angestellt zur Bereitung von Leuchtgas aus Petroleum. Die dabei erzielten Resultate waren jedoch in den meisten Fällen wenig befriedigend, insofern sich die Apparate schon nach kurzem Gebrauche verstopften und überhaupt nur schwer in regelmäßsigem Betriebe zu halten waren.

Herrn H. Hirzel in Leipzig ist es nach anhaltenden Versuchen gelungen, einen Apparat zu construiren, bei welchem sämmtliche Uebelstände beseitigt sind, und der in der That alle ähnlichen bisher bekannten Apparate an Einfachheit übertrifft.

Ich hatte in der jüngsten Zeit Gelegenheit, einen solchen Apparat in Betrieb zu setzen und bin über die Resultate, welche derselbe liefert, so überrascht, daß ich nicht unterlassen kann, die Mitglieder der chemischen Gesellschaft mit der Einrichtung desselben vertraut zu machen, um so mehr, als derselbe besonders in Norddeutschland noch wenig bekannt zu sein scheint.