

39. Ludwig Gattermann: Untersuchungen über Silicium und Bor.

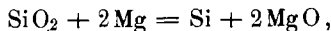
[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. Januar.)

Das Silicium und Bor sowie die Halogenderivate dieser beiden Elemente waren bislang nicht gerade einfach darzustellen, und Substanzen wie Siliciumchloroform, Borchlorid u. s. w. gehörten zu den chemischen Kostbarkeiten. Die Schwierigkeit der Gewinnung bestand darin, dass entweder sehr hohe Temperaturen dabei erforderlich waren, oder dass schwierig und unangenehm zu handhabende Reactive wie glühendes Natrium u. s. w. in Anwendung gebracht werden mussten, oder dass schliesslich auch die erzielten Ausbeuten nur geringe waren. Ich habe nun in Gemeinschaft mit den HHrn. Maisch und Harris eine Methode ausgearbeitet, welche äusserst leicht auszuführen ist, und welche es ermöglicht, jene Substanzen ohne irgend welche Schwierigkeit in kürzester Zeit in beliebig grossen Quantitäten billig herzustellen. Dieselbe beruht auf der Anwendung des Magnesiumpulvers als Reductionsmittel. Es ist zwar bekannt, dass Magnesium viele Oxyde reducirt; hat doch jeder Chemiker dieses bereits als Reductionsmittel benutzt, wenn er mit Hülfe von Magnesiumdraht auf phosphorsaure Salze prüfte; allein praktisch ist diese Reaction noch nicht verwerthet. Da das Magnesiumpulver im Handel zu billigem Preise (100 g ca 5 Mark) erhältlich ist, so steht der Anwendung desselben auch in grösseren Quantitäten nichts im Wege. Ausser den grossen Vorzügen, welche das Arbeiten mit Magnesium gegenüber dem mit Natrium besitzt, bietet unsere Methode noch den Vortheil, dass man nicht von dem immerhin etwas kostbaren Kieselfluorkalium oder Borfluorkalium auszugehen braucht, sondern dass man einfach Quarzsand oder Borax reducirt.

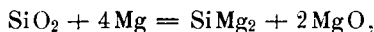
1. Silicium und Siliciummagnesium.

Erhitzt man Quarzsand und Magnesiumpulver in einem gewöhnlichen Reagenzrohre über der Bunsenflamme im Verhältniss der Gleichung:



so tritt nach kurzer Zeit eine lebhaft Reaction ein, die sich durch eine intensive Glüherscheinung, welche die ganze Masse durchzieht, zu erkennen giebt. Die Reaction ist eine so heftige, dass, wenn man hierzu gefällte Kieselsäure oder Infusorienerde anwendet, das Reagenzrohr vollständig deformirt, und ein Theil des Reactionsgemisches in Form einer blendenden Feuergarbe aus dem Rohre herausgeschleudert wird. Dieses Verhalten lässt sich nun mit Vortheil zur Darstellung

von Silicium und einer grossen Anzahl Derivaten desselben, sowie zu verschiedenen Vorlesungsversuchen ausnutzen. So kann man z. B. mit Leichtigkeit Siliciummagnesium und daraus Siliciumwasserstoff darstellen. Erhitzt man z. B. fein gepulverten und getrockneten Quarzsand, der sich zu den nachfolgenden Versuchen am besten eignet, in dem Verhältniss, wie es die folgende Gleichung verlangt:



also etwa 1 g Sand mit 1.5 g Magnesiumpulver, so tritt die Reduction unter intensiver Lichterscheinung ein und man erhält ein bläuliches, halb geschmolzenes Reactionsproduct, welches alle Reactionen des Siliciummagnesiums zeigt. Trägt man dasselbe in concentrirte Salzsäure ein, so entwickelt sich sofort Siliciumwasserstoff, der sich in bekannter Weise an der Luft unter schwachen Explosionen entzündet. Da alle diese Reactionen äusserst leicht auszuführen sind, so eignen sie sich vortrefflich zu Vorlesungsversuchen.

Der bei dieser Reaction bleibende Rückstand, Geuther's Siliciumoxyd, lässt sich anwenden, um die interessanten Eigenschaften der niederen Siliciumoxyde zu demonstrieren. Filtrirt man denselben ab und wäscht ihn gut aus, so entwickelt er mit Alkalien stürmisch Wasserstoff; an der Luft erhitzt, verbrennt er mit Feuererscheinung; schliesslich reducirt er Silberlösungen sowie Permanganat.

Handelt es sich um die Darstellung von Silicium, so verwendet man vortheilhaft ein anderes Verhältniss zwischen Kieselsäure und Magnesium, als wie eben beschrieben. Da nämlich bei der Unschmelzbarkeit des Quarzsandes die Reduction sich nur auf die Oberfläche der kleinen Sandpartikelchen erstreckt, so empfiehlt es sich, einen Ueberschuss von letzterem zu nehmen, und zwar erwies es sich als vortheilhaft, auf 1 Theil Magnesiumpulver 4 Theile gepulverten Sand anzuwenden. Will man nicht sehr grosse Mengen Silicium darstellen, so führt man die Reaction am besten in weiten Reagenzgläsern aus. Zwar sind diese theurer als Thontiegel, in denen man die Reaction ebenfalls vornehmen kann, aber man spart bei jenen wieder an Zeit und an Brennmaterial. Eine solche Reduction wurde z. B. in der folgenden Weise ausgeführt:

10 g Magnesiumpulver wurden mit 40 g gepulvertem und gut getrocknetem Sand innig vermischt und in ein nicht zu dünnwandiges Reagenzrohr von 2—3 cm Weite und circa 15 cm Länge eingefüllt. Dieses wurde dann in eine bewegliche Klammer eingespannt und nachdem es seiner ganzen Länge nach in einer mässig starken Gebläseflamme vorgewärmt war an seinem unteren Theile mit der Stichflamme kräftig erhitzt, wodurch dann die Reduction in einer Strecke von circa 2 cm Länge unter Erglühen der Reactionsmasse eintritt. Man fährt nun von unten nach oben herauf unter stetem Drehen des Reagenz-

rohres mit dem Erhitzen fort, und es gelingt so in wenigen Minuten die gesammte Kieselsäure zu reduciren¹⁾. Das Reactionsproduct stellt eine grauschwarze, stellenweise bläulich gefärbte, ungeschmolzene Masse dar, die sich mit Leichtigkeit aus dem Reagenzrohre entfernen und pulverisiren lässt. Es sei darauf hingewiesen, dass die Trümmer der Reagenzröhre, welche im Innern mit Siliciummagnesium überzogen sind, entweder sofort mit Salzsäure übergossen oder in die Abfallgrube geschüttet werden müssen, da es sich mir einmal ereignet hat, dass dieselben in der sauren Atmosphäre des Laboratoriums selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff entwickelten, wodurch in der Nacht Unglücksfälle hervorgerufen werden könnten. Aus dem so erhaltenen Reactionsgemisch kann man nun die verschiedensten Siliciumpräparate darstellen. Will man z. B. krystallisirtes Silicium gewinnen, so bringt man jenes in einen Tiegel, drückt einige Stücke Zink hinein und erhitzt, nachdem man den Tiegel zunächst mit Lehm verschlossen hat, in einem mässigen Kohlenfeuer nicht über den Siedepunkt des Zinks. Beim Auflösen des Zinks in verdünnter Salzsäure hinterbleiben dann die schönen, stahlblauen Nadeln des krystallisirten Siliciums.

2. Siliciumtetrachlorid.

Auch die Halogenverbindungen des Siliciums sind mit grösster Leichtigkeit aus jener Reductionsmasse zu gewinnen. Zur Darstellung des Chlorsiliciums verfährt man zweckmässig in der folgenden Weise: Eine Röhre von 2 cm Weite wird bis zur Hälfte des Querschnittes mit jenem Product erfüllt, und dann durch dieselbe ein Strom trockenen Chlors hindurchgeleitet, während man jene auf einem Verbrennungsofen mässig erwärmt. Die Ausbeute an Chlorsilicium ist wesentlich von der Temperatur abhängig. Als ich diese Versuche begann, erhitzte ich die Röhre anfänglich sehr stark, bis zur Rothgluth. Es trat auch eine lebhafte Reaction ein, welche sich darin zu erkennen gab, dass das Silicium lebhaft erglühte. Allein in der vorgelegten Vorlage fand sich keine Spur von Chlorsilicium. Die Erklärung hierfür war leicht zu finden. Das Reactionsproduct enthält ja ausser dem Silicium auch noch Magnesiumoxyd. Das Chlor hatte nun bei der hohen Temperatur zunächst auf dieses in der Weise eingewirkt, dass sich Chlormagnesium und Sauerstoff gebildet hatten:



welch' letzterer dann das Silicium zu Kieselsäure oxydirt hatte, wobei

¹⁾ Zum Schlusse der Reaction findet gewöhnlich eine schwache Explosion statt, welche sich daraus erklärt, dass die Reagentien stets Spuren von Feuchtigkeit enthalten. Diese wird durch das Magnesium zersetzt, wobei sich Wasserstoff entwickelt, welcher an der äussersten Schicht mit der Luft Knallgas bildet, das sich dann unter jener Explosion entzündet.

jene Lichterscheinung aufgetreten war. Dieser Process lässt sich jedoch gänzlich umgehen, wenn man bei niedriger Temperatur arbeitet. Es hat sich als vorthailhaft erwiesen, die Flammen des Verbrennungsofens nicht über 3—4 cm hoch brennen zu lassen und dieselben so einzustellen, dass ihre Spitze eben die eiserne Rinne, in welcher die Glasröhre ruht, berührt. Die Glasröhre ist an ihrem Ende ausgezogen, rechtwinklig umgebogen und mündet in das Condensationsgefäss, zu welchem vorthailhaft eine sogen. Peligot'sche Röhre angewandt wird. Umgibt man diese mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz, so condensirt sich in dieser das Chlorsilicium vollständig zu einer Flüssigkeit, welche durch aufgelöstes Chlor meistens grünlich gefärbt ist. Um dieses zu entfernen, fügt man etwas Quecksilber hinzu und unterwirft jene dann zur weiteren Reinigung der Destillation. Das so erhaltene Product siedet fast vollständig zwischen 58—60°. Die Ausbeute lässt nichts zu wünschen übrig, denn man erhält mit Leichtigkeit aus 100 g Magnesium bis zu 300 g reines Chlorsilicium.

3. Siliciumtetrabromid.

Die Darstellung des Bromsiliciums lässt sich ebenfalls leicht aus unserm Reactionsproduct bewerkstelligen. Man verbindet zu diesem Zwecke das eine Ende der Glasröhre mit einer kleinen tubulirten Retorte oder einem Fractionskolben, welchen man mit Hülfe von Asbestschnur in jene einsetzt. Nachdem dann die die Mischung enthaltende Glasröhre auf einem Verbrennungsofen angewärmt ist, lässt man durch dieselbe Bromdämpfe treten. Man erreicht dies in der Weise, dass man mit Hülfe eines Tropftrichters in die auf ca. 100° erwärmte Retorte oder in den Fractionskolben Brom tropfen lässt, welches dann sofort verdampft. Damit der Bromdampf sich nicht in dem Retortenhalse wieder verdichtet, erwärmt man diesen von Zeit zu Zeit mit der freien Flamme; aus diesem Grunde wurde der Anschluss an die Röhre auch nicht durch einen Stopfen, sondern durch Asbestschnur hergestellt. In der Vorlage, welche man in Anbetracht des hohen Siedepunktes des Bromsiliciums nur mit Wasser zu kühlen braucht, sammelt sich dann eine braunrothe Flüssigkeit an, welche aus einer Mischung von Brom und Bromsilicium besteht. Um letzteres rein zu gewinnen, unterwirft man das Gemisch zunächst unter einem gut wirkenden Abzuge der fractionirten Destillation, wobei man in Folge der weit auseinanderliegenden Siedepunkte der beiden Substanzen ein fast reines Bromsilicium gewinnt. Zur Entfernung geringer Mengen von Brom schüttelt man dieses mit etwas Quecksilber und unterwirft es einer nochmaligen Destillation, wodurch es in reinem Zustande vom Siedepunkt 153—154° erhalten wird. Die Ausbeute ist zwar keine so gute wie die beim Chlorsilicium erzielte. Wie später beim Siliciumbromoform gezeigt werden wird, entsteht jedoch das Silicium-

tetrabromid auch in reichlicher Menge bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Silicium. Da hierbei das lästige Arbeiten mit Brom umgangen wird, so dürfte die unten beschriebene Methode der eben angeführten vorzuziehen sein, zumal hierbei auch die Ausbeute eine sehr gute ist.

4. Siliciumtetrajodid.

Jod verbindet sich in Folge seiner schwachen Affinitäten am schwierigsten mit dem Silicium und es ist deshalb erforderlich, bei der Darstellung des Tetrajodids höher als in den beiden eben beschriebenen Fällen zu erhitzen. Das Verfahren ist das gleiche wie beim Bromid, nur muss man in Folge der Schwerflüchtigkeit des Jods die Dämpfe desselben durch einen Strom trockner Kohlensäure der das Silicium enthaltenden Röhre zuführen. Da der Siedepunkt des festen Siliciumjodids sehr hoch liegt, so braucht man kein Condensationsgefäss vorzulegen, sondern es genügt, die Erhitzungsröhre ca. 20 cm aus dem Ofen herausragen zu lassen. Es condensirt sich dann das Jodid mit dem unveränderten Jod vollständig in dem kalten Theil. Zur Darstellung des reinen Tetrajodids löst man das Reactionsproduct in trockenem Schwefelkohlenstoff und schüttelt die Lösung so lange mit Quecksilber, bis sie farblos geworden ist. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs, was am besten bei möglichst niedriger Temperatur im Kohlensäurestrome geschieht, hinterbleibt dann das Jodid in Form prächtiger, anfangs farbloser Krystalle, die sich jedoch bald unter Abscheidung von Jod röthlich färben und zum Theil verflüssigen.

5. Siliciumchloroform.

Auch das Siliciumchloroform kann mit Leichtigkeit aus der Siliciumschmelze erhalten werden; nur ist hierbei eine kleine Modification des Verfahrens erforderlich. Da die Darstellung desselben durch Einwirkung von Salzsäure auf das Silicium erfolgt, und die Rohschmelze ja Magnesiumoxyd enthält, so muss zunächst das letztere entfernt werden, da es anderenfalls mit der Salzsäure Chlormagnesium und Wasser bilden würde, welches letzteres dann das gebildete Siliciumchloroform sofort wieder zersetzen würde. Man trägt deshalb die fein zerriebene Schmelze in verdünnte Salzsäure (1:2) ein und lässt sie mehrere Stunden unter öfterem Umrühren mit dieser in Berührung. Da diese stets etwas Siliciummagnesium enthält, so empfiehlt es sich, wegen des sich dabei bildenden Siliciumwasserstoffs dieselbe nicht auf einmal, sondern in mehreren Portionen in die Salzsäure eingetragen. Die so behandelte Schmelze wird dann abfiltrirt, mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen und dann gut getrocknet. Das so von Magnesiumoxyd befreite Product wird dann in eine Glasröhre eingefüllt und in der gleichen Weise, wie beim Tetrachlorid beschrieben, trocken

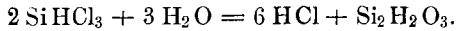
Salzsäure darüber geleitet. Es ist zweckmässig, bevor man mit dem Einleiten von Salzsäure beginnt, die Masse im Wasserstoffstrom schwach zu erwärmen, um so in der Röhre selbst die letzten Spuren von Wasser zu entfernen. Die Salzsäure gewinnt man am besten im Kipp'schen Apparate durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf geschmolzenen Salmiak. Da der Siedepunkt des Siliciumchloroforms sehr niedrig liegt, so muss das Condensationsgefäss mit einer gut wirkenden Kältemischung umgeben werden. In diesem sammelt sich dann in reichlicher Menge eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit an, welche aus einem Gemisch von Siliciumchloroform und Siliciumtetrachlorid besteht, die durch fractionirte Destillation leicht von einander zu trennen sind.

Trotz des niedrigen Siedepunktes des Siliciumchloroforms (35—37°) kann man die Rectification in einem Fractionirkölbchen ohne Kühler vornehmen, indem man in der folgenden Weise arbeitet: Das Reactions-gemisch wird in einen Fractionirkolben, dessen Condensationsröhre eine Länge von ca. 75 cm besitzt, eingefüllt und dann nicht mit freier Flamme erwärmt, sondern dadurch, dass man dasselbe in Wasser von ca. 90° eintaucht. Wendet man hierzu ein kleines Krystallisirschälchen, das sich leicht regieren lässt, an, so kann man die Destillation so reguliren, dass Tropfen für Tropfen ohne jeden Verlust übergeht. Der grösste Theil des Reactionsproductes geht hierbei zwischen 35—40° über und es kann durch nochmalige Destillation daraus mit Leichtigkeit das reine Siliciumchloroform vom Sdp. 35—37° erhalten werden. Aus 10 g Magnesium erhielt ich auf diese Weise ca. 15 g reines Siliciumchloroform, so dass damit dieser Körper auch zu einem leicht zugänglichen geworden ist. Bei der Destillation dieses Körpers habe ich niemals die von Wöhler beschriebenen Explosionen beobachtet, und es scheint mir, als ob dieselben nur dadurch hervorgerufen sind, dass Wöhler mit freier Flamme die Destillation ausführte, wobei eine Ueberhitzung einzelner Stellen eintrat, die dann die Entzündung des leicht brennbaren Chloroforms zur Folge hatte. Diese interessante Eigenschaft, schon durch einen nur mässig warmen Körper zur Entzündung gebracht zu werden, lässt sich in der Vorlesung sehr hübsch auf folgende Weise demonstrieren: Man bringt mehrere Tropfen Siliciumchloroform in einen Cylinder und bewirkt durch Umschütteln die Verdampfung. Nähert man nun der Mündung des Cylinders einen nur schwach erwärmten Glasstab, so tritt unter Explosion und eigenartiger Lichterscheinung die Verbrennung ein, indem sich die Wände des Cylinders mit Kieselsäure bedecken.

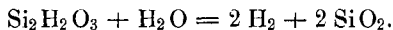
6. Silicoameisensäure.

Diese interessante Substanz kann man leicht als Nebenproduct bei der Darstellung des Siliciumchloroforms gewinnen. Da nämlich der Siedepunkt des letzteren so niedrig liegt, so ist die Condensation

desselben nur eine unvollständige, zumal demselben noch die nicht-condensirbare überschüssige Salzsäure beigemischt ist. Dieser nicht condensirte Theil lässt sich nun leicht in Form von Silicoameisensäure gewinnen, indem man das Condensationsgefäß mit einem Kolben verbindet, welcher Eiswasser enthält. Es scheiden sich in diesem dann die leichten Flocken der Ameisensäure ab, welche nach folgender Gleichung entstanden sind:



Die Zuleitungsröhre darf hierbei nicht in das Wasser eintauchen, da sie sich sonst sofort verstopfen würde, sondern sie muss über dem Wasser münden und dieses durch häufiges Umschütteln von der Siliciumameisensäurekruste befreit werden. Die reine Säure gewinnt man, indem man abfiltrirt, mit eiskaltem Wasser bis zur Neutralität wäscht, und dann das Wasser durch absoluten Alkohol und diesen schliesslich durch Aether verdrängt. Das so erhaltene schneeweisse Product wird dann über Schwefelsäure, neben welche man um die letzten Spuren von Salzsäure zu entfernen zweckmässig ein Schälchen mit zerflossenem Kali stellt, an einem kühlen Orte vollständig getrocknet. Aus 10 g Magnesium werden so neben 12 g Siliciumchloroform 7—8 g reine Silicoameisensäure erhalten. Da dieser interessante Körper uns in grösseren Quantitäten zur Verfügung stand, so haben wir denselben um ihn zugleich einer Prüfung auf seine Reinheit zu unterwerfen einer nochmaligen Analyse unterworfen. Diese wurde in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge desselben in einer Platinschale mit concentrirtem Ammoniak übergossen wurde, wobei die Silicoameisensäure unter Entwicklung von Wasserstoff zu Kieselsäure oxydirt wird:



Nachdem die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft war, wurde der Rückstand geglüht und gewogen.

0.0828 g Substanz ergaben auf diese Weise 0.0928 g Kieselsäure, während die obige Gleichung theoretisch 0.0937 g verlangt.

Trotzdem ist es mir in der letzten Zeit wieder zweifelhaft geworden, ob das nicht condensirte Chlorid wirklich Siliciumchloroform ist. Ich leitete nämlich dasselbe nicht in Wasser, sondern in absoluten Alkohol ein und gedachte so den durch seinen Siedepunkt leicht zu erkennenenden Silicoameisensäureäther zu erhalten. Bei der Rectification erhielt ich jedoch nur Spuren desselben, so dass möglicher Weise das nicht-condensirte Gas doch etwas anderes ist. Ich bin mit der Untersuchung desselben beschäftigt.

Die Silicoameisensäure zeigt sämmtliche für die niederen Oxyde des Siliciums charakteristischen Eigenschaften. So löst sie sich, wie bereits erwähnt, in Ammoniak und den Alkalien unter stürmischer Wasserstoff-Entwicklung auf. Sie reducirt Silber-Lösungen, Perman-

ganat u. s. w., nicht aber Chromsäure. Erhitzt man dieselbe auf einem Platinbleche, so wird sie unter eigenartigem Erglühen zu Kieselsäure oxydirt. Auch auf die interessante Zersetzung derselben im Sauerstoffstrom, welche sich zu einem Vorlesungsversuche eignet, sei verwiesen.

7. Siliciumbromofom.

Das Siliciumbromofom war bislang in reinem Zustande noch nicht bekannt. Wöhler und Buff erhielten bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Silicium eine farblose Flüssigkeit, vom ungefähren spec. Gew. 2.5, die nach der Angabe der Autoren ein noch nicht ganz reines Siliciumbromofom darstellt, und die ihrer Entstehung nach auch kein reines Bromofom sein konnte. Es ist mir nun gelungen, diese Substanz rein darzustellen. Lässt man auf die von Magnesiumoxyd befreite Schmelze Bromwasserstoff ¹⁾ einwirken unter den gleichen Bedingungen wie bei Siliciumtetrachlorid beschrieben, so erhält man ein schwach rothbraun gefärbtes Destillat, welches in schweren Tropfen in die Vorlage überdestillirt. Unterwirft man dasselbe der fractionirten Destillation, so beginnt es bereits bei 100° zu sieden und ist bei 150° fast vollständig übergegangen. Die Haupttheile gehen bei 110—120° und bei etwa 140° über. Wiederholt man die Destillation, so erhält man schliesslich zwei Haupt-Fractionen, von denen die eine bei 115—117°, die andere bei 153° übergeht. Erstere besteht aus Siliciumbromofom, letztere aus Tetrabromid, und zwar entsteht die letztere in so überwiegender Menge, und mit so guter Ausbeute, dass dasselbe besser nach dieser Methode gewonnen wird, als durch die directe Einwirkung von Brom. Das Siliciumbromofom zeigt die auffallende Eigenschaft, sich an der Luft von selbst zu entzünden und mit einer Flamme ähnlich der des Zinkäthyls zu verbrennen. Diese Selbstentzündlichkeit wird wohl dadurch zu erklären sein, dass sich zunächst ein Theil desselben mit der Feuchtigkeit der Luft zersetzt und dass die hierdurch hervorgerufene Temperaturerhöhung bereits genügt, den übrigen Theil zu entzünden. Das Chlorofom zeigt diese Eigenthümlichkeit nicht, weil bei dem niedrigen Siedepunkte desselben durch die Verdunstungskälte die Temperatur sofort wieder herabgesetzt wird. Dass in der bei 115—117° siedenden Substanz wirklich das Bromofom vorlag, wurde einerseits dadurch nachgewiesen, dass dasselbe mit eiskaltem Wasser zersetzt eine Sub-

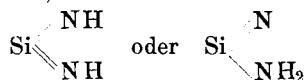
¹⁾ Die Bromwasserstoffsäure stellt man hierzu zweckmässig aus Bromkalium durch Erhitzen mit Schwefelsäure dar. So werden z. B. 75 g KBr mit einem erkalteten Gemisch von 45 ccm concentrirter Schwefelsäure und 15 ccm Wasser schwach erwärmt und das Gas durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet.

stanz ergab, die sich in allen ihren Eigenschaften als mit der Silicoameisensäure identisch erwies. Ferner ergab die Analyse:

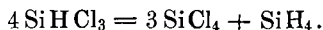
0.2784 g Substanz gaben 0.5808 g AgBr.	
Berechnet für SiHBr ₃	Gefunden
Br 89.22	88.77 pCt.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge zu einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat hinzugefügt wurde. Es findet dann zunächst eine Umsetzung zu Silicoameisensäureäther und Bromwasserstoff statt, welch' letzterer mit Silbernitrat in der bekannten Weise reagirt. Das spec. Gewicht des Siliciumbromforms ergab sich bei Zimmertemperatur zu circa 2.7.

Die so erhaltenen Verbindungen habe ich nun benutzt, um verschiedene noch nicht genügend erforschte Derivate des Siliciums daraus darzustellen und einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen. So habe ich z. B. die Einwirkung des Ammoniaks auf Siliciumtetrachlorid zu studiren begonnen und dabei eine schneeweisse, unschmelzbare Substanz gewonnen, der ich auf Grund der Analyse die Formel



zuschreiben muss. Gleichfalls habe ich das Siliciumchloroform der Einwirkung von Ammoniak unterworfen und hoffe so die Siliciumblausäure SiNH erhalten zu können. Auch die Untersuchung verschiedener organischer Derivate des Siliciums habe ich in Angriff genommen, so z. B. die des Triphenylsilicomethans, dessen Vergleichung mit dem Triphenylmethan nicht ohne Interesse sein dürfte. Es sei hier bereits bemerkt, dass dasselbe nicht aus Siliciumchloroform, Chlorbenzol und Natrium erhalten werden kann. Lässt man diese drei Substanzen aufeinander einwirken, so tritt zwar eine vollkommen glatt verlaufende Reaction ein; allein es entsteht hierbei nicht, wie zu erwarten wäre, ein neuer Körper, sondern die von Polis als Siliciumtetraphenyl bezeichnete Substanz vom Schmelzpunkte 231°. Diese Umsetzung entspräche durchaus der des Silicoameisensäureäthers unter dem Einflusse des Natriums in Kieselsäureäther und SiH₄:



Ich bin zur Zeit damit beschäftigt, zu untersuchen, ob das Siliciumchloroform selbst jene Umsetzung erleidet, oder etwa das intermediär gebildete Triphenylsilicomethan, welches ich nach einer anderen Methode zu gewinnen bemüht bin, endlich zu prüfen, ob nicht der Polis'sche Körper ein Triphenylderivat ist — wie ja das Triphenylmethan stets an Stelle des Tetraderivates erhalten wird.

Gewinnung von Bor.

Das Bor ist bereits von Geuther mit Hülfe von Magnesium gewonnen; allein nicht aus der Borsäure, sondern aus Borfluorkalium. Jedoch auch die billiger und leichter zugänglichen Sauerstoffverbindungen des Bors lassen sich leicht durch Magnesium reduciren. Allein hier empfiehlt es sich nicht wie beim Silicium die freie Säure, also Borsäureanhydrid anzuwenden, sondern es ist zweckmässiger, von geschmolzenem Borax auszugehen. Erhitzt man diesen mit Magnesiumpulver im Reagensrohre über der Bunsenflamme, so tritt ebenfalls eine Glüherscheinung auf, welche jedoch erst bei viel höherer Temperatur, als beim Silicium eintritt und auch nicht von jener Intensität ist. Das Reactionsproduct stellt eine halbgeschmolzene, bräunliche Masse dar, welche theilweise am Reagensrohre fest haftet. Es ist daher zweckmässiger, wenn es sich um die Darstellung grösserer Mengen Bors handelt, die Reaction nicht wie beim Silicium im Reagensrohr, sondern in einem hessischen Tiegel auszuführen. Man verfährt dabei am Besten in der folgenden Weise: In einen hessischen Tiegel bringt man ein Gemisch von 1 Theil Magnesiumpulver und 2 Theilen geschmolzenem und fein pulverisirtem Borax und über diese zum Abschluss der Luft eine Schicht von Borax allein. Der Tiegel wird dann mit Lehm verschlossen und in einem Kohlenofen kurze Zeit erhitzt. Es genügt den Ofen einmal mit Kohlen zu füllen und dieselben herabbrennen zu lassen. Das Reactionsproduct, welches sich leicht zerreiben lässt, wird zur Entfernung des überschüssigen Borax mit heissem Wasser ausgelaugt und dann, um es von Magnesiumoxyd zu befreien, einige Zeit mit concentrirter Salzsäure gekocht. Man filtrirt es darauf, wäscht mit Wasser bis zur neutralen Reaction, und trocknet es dann auf dem Wasserbade. Das so erhaltene graubraune Pulver besteht zum grössten Theile aus Bor, welches jedoch durch Borstickstoff sowie durch Magnesiumverbindungen verunreinigt ist. Erhitzt man dasselbe mit Aluminium im Kohlentiegel, so erhält man leicht das graphitartige Bor in prächtigen, sechsseitigen Tafeln. Das Diamantbor habe ich bisher daraus nur in kleinen Quantitäten erhalten können.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass der zu der Reaction angewandte Borax sehr sorgfältig entwässert sein muss, und dass man ihn nach dem Pulverisiren sofort über Schwefelsäure stellen muss, da er sonst mit Begierde Wasser anzieht.

Bortrichlorid

lässt sich aus dem rohen Bor leicht in grösseren Quantitäten gewinnen, indem man unter schwachem Erwärmen Chlor über jenes leitet. Auch hier empfiehlt es sich das Bor vorher in einem Strome von Wasserstoff zu trocken und die Temperatur nicht zu hoch zu nehmen. Da das Borchlorid bereits bei sehr niedriger Temperatur siedet, so muss die

Vorlage gut abgekühlt werden. In dieser sammelt sich dann eine grünlichgelbe Flüssigkeit an, die aus reinem Bortrichlorid, welches etwas Chlor gelöst enthält, besteht. Um letzteres zu entfernen, schüttelt man die Flüssigkeit in der Kältemischung mit etwas Quecksilber, bis dieselbe farblos geworden ist. — Die Reinigung des Borchlorids durch Destillation kann wegen des niedrigen Siedepunktes desselben nicht wie üblich vorgenommen werden, sondern man verfährt am zweckmässigsten in der folgenden Weise. Die als Vorlage dienende Peligot'sche Röhre wird an ihrem einen Ende durch einen Kork verschlossen und am andern Ende durch einen Kork mit einer zweimal rechtwinklig umgebogenen, nicht zu weiten Glasröhre verbunden. Der eine Schenkel dieses Rohres taucht nun in ein ca. 50 cm langes Einschmelzrohr, welches an seinem oberen Theile bereits vorher etwas eingeschnürt ist und welches in einem hohen, engen Cylinder, von einer guten Kältemischung umgeben, aufgestellt ist. Nachdem diese einige Minuten gewirkt hat erwärmt man die Peligot'sche Röhre mit der Hand oder mit Wasser von ca. 20°. Das Borchlorid destillirt dann in die Einschmelzröhre hinein und kann, wenn man mit dem Erwärmen nachlässt, sobald zu viel Dämpfe uncondensirt austreten, auf diese Weise fast vollständig gewonnen werden. Das Ende der Zuleitungsröhre taucht man zweckmässig in das bereits condensirte Chlorid ein, da dann die Gasblasen durch die stark abgekühlte Flüssigkeit streichen müssen und so vollständig condensirt werden. Trotzdem entweichen aus der Condensationsröhre noch dicke Dämpfe des furchtbar rauchenden Chlorides; allein wie ich mich durch Wägung habe überzeugen können, bedeuten diese keinen grossen Verlust an Chlorid. Was die Ausbeute anbelangt, so haben wir im günstigsten Falle aus 8 g Magnesium 15 g Bortrichlorid gewonnen.

Da das Borchlorid in grösseren Quantitäten zur Verfügung stand, so habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Maisch das Studium der aromatischen Derivate des Bors in Angriff genommen, und zwar haben wir uns zunächst die Darstellung des Borphenyls zur Aufgabe gemacht. Bortrichlorid, Brombenzol und Natrium reagiren glatt aufeinander und man erhält eine in schönen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, die jedoch unschmelzbar ist und kein Borphenyl zu sein scheint. Mit der näheren Untersuchung derselben sind wir zur Zeit beschäftigt ¹⁾.

¹⁾ Da der Siedepunkt des Borchlorides so niedrig liegt, und bei den Fittig'schen Synthesen das Reactionsgemisch sich gewöhnlich erwärmt, so fürchteten wir anfangs, dass das Bortrichlorid in Folge der Erwärmung verdampfen würde. Allein diese Besorgniss war unnöthig. Das Borchlorid hat nämlich die Eigenschaft, sich in Aether mit Leichtigkeit zu lösen und sich damit zu einer prächtig krystallisirenden und schwer flüchtigen Doppelverbindung zu vereinigen.

Auch die Darstellung des seines höheren Siedepunktes wegen zu Reactionen geeigneteren Borbromides und des noch unbekanntem Borjodides haben wir uns zur Aufgabe gestellt. Ferner sind wir damit beschäftigt, aus dem Bortrichlorid durch Zersetzung bei sehr hoher Temperatur analog der Darstellung von krystallisirtem Silicium, auch das reine krystallisirte Bor zu gewinnen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Reductionsfähigkeit des Magnesiumpulvers sich nicht nur auf die Oxyde des Siliciums und Bors erstreckt, sondern dass fast alle Oxyde, welche darauf hin geprüft wurden, unter mehr oder weniger lebhafter Feuererscheinung reagirten. So werden reducirt: Kalk, Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Titansäure, Vanadinsäure etc., und es wird sich voraussichtlich das Magnesiumpulver noch in manchen Fällen als vortreffliches Reductionsmitel mit Vortheil anwenden lassen.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

B e r i c h t i g u n g :

Jahrg. XXI, No. 17, S. 3359, Z. 3 u. 4 v. o. lies: »Aethylenoxyd« statt »Acetaldehyd«.

Nächste Sitzung: Montag, 28. Januar 1889, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaal des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.