

# Über das Molybdänsilicid $\text{MoSi}_2$ , das Wolframsilicid $\text{WSi}_2$ und das Tantalsilicid $\text{TaSi}_2$

von

**Otto Hönigschmid.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Mai 1907.)

In Fortsetzung meiner Untersuchungen<sup>1</sup> über Metallsilicide versuchte ich die l. c. beschriebene aluminothermische Methode, die es mir ermöglichte, die Silicide  $\text{ZrSi}_2$  und  $\text{TiSi}_2$  in leichter Weise absolut rein zu gewinnen, zur Darstellung einiger anderer Repräsentanten dieser Gruppe von Verbindungen anzuwenden. Es gelang mir so tatsächlich, je ein neues Silicid des Molybdäns, des Wolframs und des Tantals zu bereiten, die alle der allgemeinen Formel  $\text{MSi}_2$  entsprechen.

Meine diesbezügliche Untersuchung befindet sich derzeit noch im Gange. Die quantitative Analyse dieser Verbindungen bildet zum größten Teil noch ungelöste Probleme der analytischen Chemie und ich bin zur Zeit damit beschäftigt, Methoden auszuarbeiten, die mir die quantitative Trennung und Bestimmung beider Komponenten der genannten Silicide ermöglichen sollen. Um mich über die Reinheit und die Zusammensetzung meiner Präparate zu orientieren, mußte ich mich vorläufig begnügen, den metallischen Bestandteil derselben quantitativ zu bestimmen, nachzuweisen, daß keine Verunreinigung durch Aluminium oder Eisen vorliege und dann das Silicium aus der Differenz zu errechnen.

Bis zu diesem allerdings nur vorläufigen Abschlusse war meine Arbeit gelangt, als ich in dem soeben erst eingetroffenen

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 1069 (1906).

16. Hefte der *Comptes rendus*<sup>1</sup> eine Mitteilung von Defacqz »Über ein neues Wolframsilicid  $WSi_2$ « fand, die mich veranlaßt, jetzt schon die bisherigen Resultate meiner Untersuchung zu publizieren.

Defacqz stellte das Wolframsilicid nach zwei Methoden dar, und zwar nach der Methode von Lebeau<sup>2</sup> mittels Kupfersilicid, dann aber auch nach dem von mir beschriebenen aluminothermischen Verfahren. Allerdings findet er es für gut, kein Wort darüber zu verlieren, daß dieses ursprünglich von Kühne<sup>3</sup> zur Gewinnung von kristallisiertem Silicium angegebene Verfahren zum erstenmale von mir zur Darstellung von Siliciden angewendet und hiefür modifiziert worden sei.

Bisher waren nur je ein Silicid des Molybdäns<sup>4</sup> und des Wolframs bekannt, welche den Formeln  $Mo_2Si_3$  und  $W_2Si_3$  entsprechen. Beide wurden von Vigouroux durch Reduktion der entsprechenden Oxyde mittels Silicium im elektrischen Ofen erhalten. Zur Kritik dieser Arbeiten möchte ich bemerken, daß Vigouroux zur Analyse seiner Verbindungen Methoden angewendet hat, die nach meiner Ansicht keine zuverlässigen Resultate liefern können. Auch unterläßt er es, in seinen Publikationen die gefundenen Analysenwerte mitzuteilen und bleibt so den wichtigsten, besser gesagt einzigen Beweis für die von ihm angenommene Zusammensetzung der genannten Silicide schuldig. Überdies hatte er sie nie im Zustande vollkommener Reinheit in Händen, sondern stets nur verunreinigt mit Eisen. Demnach erscheint mir die Existenz der Verbindungen  $Mo_2Si_3$  und  $W_2Si_3$  keineswegs einwandfrei bewiesen.

Über binäre Siliciumverbindungen des Tantals weiß die Fachliteratur bisher nichts zu berichten. Dies findet wohl seine einfachste Erklärung in der Kostbarkeit der als Ausgangsmaterial dienenden Tantalsäure und mir wurde die diesbezügliche Untersuchung nur durch die besondere Munifizienz

---

<sup>1</sup> C. r., 144, 848 (1907).

<sup>2</sup> C. r., 128, 933 (1899).

<sup>3</sup> C. Bl. 1904, I, 64.

<sup>4</sup> C. r., 127, 393 (1898) und C. r., 129, 1238 (1899).

des Herrn Dr. Werner v. Bolton ermöglicht, der mir 100 g des wertvollen Materials in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte. Es sei mir gestattet, Herrn v. Bolton auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

Das Verfahren zur Darstellung der drei Silicide war in allen drei Fällen das gleiche und ganz konform dem schon anlässlich meiner Arbeit über das Zirkon- und das Titanilicid beschriebenen. Die bei der folgenden Beschreibung der einzelnen Silicide angegebenen Gewichtsmengen von Sand, Schwefelblumen und Aluminiumgrieß wurden mit dem entsprechenden Oxyd gemischt und in einem spitzen Tontiegel mittels Zündgemisch zur Entzündung gebracht. In allen Fällen resultierte ein Regulus, bestehend aus einem Magma von Siliciumkristallen, durchsetzt von Kristallen des betreffenden Silicides und zusammengehalten durch wenig Aluminium. Stets ließ sich der Regulus durch Abklopfen von der Schlacke befreien. Anhängende Reste von Ton und Aluminiumsulfid wurden durch Behandlung mit verdünnter Ammoniaklösung entfernt.

Die Methode zur Isolierung und Reinigung der Silicidkristalle war auch in allen drei Fällen die gleiche, da alle drei Silicide gegenüber den in Betracht kommenden chemischen Reagentien nahezu das gleiche Verhalten zeigen. Der Regulus wurde in der Wärme abwechselnd mit Salzsäure und zirka 10prozentiger Kalilauge behandelt zum Zwecke der Auflösung von Aluminium und Silicium. Schließlich wurde, wenn die vorgenannten Reagentien keinerlei Einwirkung mehr hervorriefen, das restierende Kristallpulver mit starker Flußsäure erhitzt, um etwa noch vorhandene Kieselsäure sowie etwaige sogenannte Silicoaluminide, auf deren wahrscheinliche Existenz Manchot hingewiesen hatte, zu entfernen.

Aluminium war nach dieser Behandlungsweise der Silicide kaum mehr in Spuren nachzuweisen.

### Molybdänsilicid.

Darstellung: Angewandte Gewichtsmengen:

10 g Molybdänsäureanhydrid,

90 g reiner Quarzsand,

100 g Aluminiumgrieß,

125 g Schwefelblumen.

Wenn auch die angewandte Menge der Molybdänsäure bis zu 20 g erhöht wird, so erhält man dennoch stets das gleiche Silicid. Die später angeführten Analysenresultate beziehen sich demnach auch auf Präparate, die bei Anwendung verschiedener Mengen von Molybdäntrioxyd erhalten worden waren.

Physikalische Eigenschaften: Das Silicid besitzt eisengraue Farbe und lebhaften Metallglanz. Es kristallisiert in vierseitigen Prismen mit aufgesetzten Pyramiden, die oft abgestumpft sind.

Das spezifische Gewicht ist bei 0° gleich 5·88.

Chemische Eigenschaften: Das Molybdänsilicid bleibt an der Luft unverändert, desgleichen beim Erhitzen auf einem Platinblech in der Bunsenflamme. Selbst beim Glühen in einem lebhaften Sauerstoffstrom ist keine sichtbare Einwirkung zu bemerken.

Gasförmiges Fluor wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhaftem Erglühen ein, Chlor beim Erhitzen, doch lange unter Rotglut und ruft dabei ein an einem Punkte beginnendes und sich allmählich ohne weitere äußere Wärmezufuhr durch die ganze Substanzmenge fortsetzendes Erglühen hervor. In den kälteren Teilen des Versuchsrohres kondensiert sich in prachtvollen Kristallen das rotbraune Molybdäntrichlorid.

Brom, im Wasserstoffstrom über das Silicid geleitet, zeigt bei Rotglut nahezu keine Einwirkung.

Es ist in allen anorganischen Säuren, selbst Königswasser und Flußsäure, absolut unlöslich. Nur das Gemisch von Flußsäure und Salpetersäure löst es momentan unter lebhafter Entwicklung brauner Stickoxyddämpfe.

Ätzkali in 10- bis 20prozentiger Lösung läßt das Silicid unangegriffen, nur schmelzendes Natriumhydroxyd zersetzt es rasch.

Geschmolzenes Kaliumbisulfat reagiert selbst bei Rotglut nicht.

Analyse: Die quantitative Trennung und Bestimmung des Siliciums neben Molybdän ist mir bisher nicht gelungen.

Es liegt wohl eine zuverlässige und elegante Methode<sup>1</sup> zur quantitativen Trennung der Molybdän- und der Kieselsäure vor, basierend auf der Bildung eines flüchtigen Chlorhydrines der Molybdänsäure beim Erhitzen derselben im trockenen Chlorwasserstoffstrom, wobei die Kieselsäure unverändert bleibt, aber die Schwierigkeit besteht in der Überführung des Silicides in ein Gemisch reiner Molybdän- und Kieselsäure.

Vigouroux suchte bei der Analyse seines Molybdänsilicides dieses Ziel dadurch zu erreichen, daß er dasselbe durch Erhitzen im Chlorstrom aufschloß und die gebildeten Chloride in vorgelegtes Wasser einleitete. Hierbei beschlägt sich jedoch das in Wasser eintauchende Rohr mit einem Häutchen von Kieselsäure, welches selbst durch mechanisches Reiben nicht zu entfernen ist und deshalb Verluste bedingen muß.

Schließt man hingegen das Silicid mit schmelzendem Ätzkali auf und versucht durch wiederholtes Abdampfen mit Salz- oder Salpetersäure das Siliciumdioxid in gewöhnlicher Weise zur Abscheidung zu bringen, so findet man nach folgender Behandlung des erhaltenen Säuregemisches im Chlorwasserstoffstrom stets zu niedrige Werte für Silicium. Es bleibt eben ein Teil der Kieselsäure in Form eines Silicomolybdates, die bekanntlich durch Mineralsäuren nur unvollständig zersetzt werden können, in Lösung.

Vor diese Schwierigkeit gestellt, ließ ich es nach einigen unbefriedigend verlaufenen Trennungsversuchen vorläufig dabei bewenden, nur das Molybdän zu bestimmen und nachzuweisen, daß das Silicid neben den beiden Komponenten keine Verunreinigungen enthalte.

Zu diesem Zwecke wurde eine gewogene Menge des zu analysierenden Präparates in einer geräumigen Platinschale mit reinster konzentrierter Flußsäure übergossen und nun konzentrierte Salpetersäure tropfenweise zugesetzt, wobei darauf geachtet wurde, daß der nächste Tropfen erst dann zugesetzt werde, wenn die durch den vorgehenden bewirkte Gasentwicklung beendet war. Die Lösung wurde dann unter

---

<sup>1</sup> Zeitschr. f. anorg. Chemie, 28, 306 (1901).

wiederholter Erneuerung der Salpetersäure zur Trockene gedampft, die rückständige Molybdänsäure in Ammoniak gelöst, wobei sich in einigen Fällen kaum wägbare Mengen Aluminiumhydroxyd abschieden, und die so erhaltene Auflösung von Ammoniummolybdat wiederum eingedampft, um den Ammoniaküberschuß zu entfernen.

Zur quantitativen Bestimmung des Molybdäns versuchte ich zunächst die von Chatard<sup>1</sup> angegebene Methode, die in der Fällung des unlöslichen Bleimolybdates besteht und die den Anschein einer bequemen gewichtsanalytischen Molybdänbestimmung erweckt; mir lieferte sie, trotzdem ich den Bleiniederschlag stets intensiv mit ammoniumnitrathaltigem Wasser oder, zur Verhinderung der Bildung von Bleikarbonat, veranlaßt durch die Kohlensäure der Luft, mit ganz verdünnter Essigsäure auswusch, immer zu hohe und selbst bei wiederholten Analysen desselben Präparates nicht übereinstimmende Resultate. Ich überprüfte sie auch bei der Analyse reiner sublimierter Molybdänsäure und erhielt auch da ein zu hohes Resultat. Ich glaube, daß die Ursache dieses Fehlers in der schweren Auswaschbarkeit des Niederschlages zu suchen sei, der immer etwas des Fällungsmittels zurückhält.

Hingegen lieferte mir die von v. der Pfordten<sup>2</sup> gearbeitete maßanalytische Methode zur Bestimmung der Molybdänsäure vollkommen befriedigende und übereinstimmende Resultate. Ihre Überprüfung durch die Analyse reiner Molybdänsäure bewies ihre absolute Zuverlässigkeit.

Die Molybdänsäure wurde in Ammonmolybdat verwandelt, dieses in möglichst wenig Wasser gelöst, in einem Erlenmeyerkolben gespült, 60 *cm*<sup>3</sup> konzentrierte Salzsäure und zirka 15 g chemisch reinsten Zinks zugesetzt. Der Kolben wurde mit Bunsenventil versehen und nun gewartet, bis die sehr rasch verlaufende Reduktion vollendet und bleibende Gelbfärbung der Lösung eingetreten war. War dies der Fall, so wurde noch einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und hierauf die verdünnte Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure und Mangan-

---

<sup>1</sup> Sill. Amer. Journ., (3) 1, 416.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 15, 1925 (1882).

sulfat mit  $\frac{1}{10}$  normalem Permanganat bis zur Rotfärbung titriert.

Ich stelle die bei der Analyse reiner Molybdänsäure nach den beiden Methoden erhaltenen Resultate einander gegenüber:

- I. 0·1478 g MoO<sub>3</sub> verbrauchten nach der Reduktion 30 cm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>-Lösung  
(1 cm<sup>3</sup> = 0·00323 g KMnO<sub>4</sub>).  
II. 0·1971 g MoO<sub>3</sub> gaben 0·5098 g Mo<sub>3</sub>PbO.

In 100 Teilen:

	I. (v. der Pfordten)	II. (Chatard)	Berechnet für MoO <sub>3</sub>
Mo .....	66·4	67·8	66·7

Diese Methode, angewandt bei der Analyse meines Silicides, gab folgende Zahlen:

- I. 0·2144 g des Silicides verbrauchten 41·2 cm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>. Titre: 0·00323.  
II. 0·2253 g des Silicides verbrauchten 43·2 cm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>. » »  
III. 0·1620 g des Silicides verbrauchten 31·6 cm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>. » 0·00316.  
IV. 0·1775 g des Silicides verbrauchten 34·8 cm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>. » »  
V. 0·2853 g des Silicides verbrauchten 56·6 cm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>. » »

In 100 Teilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnet für MoSi <sub>2</sub>
Mo .....	62·86	62·7	62·4	62·7	63·5	62·8

Die Bestimmung der Kieselsäure durch Aufschließen des Silicides mit schmelzendem Ätzkali und Abscheidung des Siliciumdioxides in weiter oben angedeuteter Weise gab, wie nicht anders zu erwarten, zu niedrige Resultate:<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Während der Drucklegung dieser Arbeit gelang es mir, eine Analysenmethode auszuarbeiten, die mir die quantitative Bestimmung des Siliciums ermöglichte. Zu diesem Behufe wird der größte Teil der Kieselsäure gemeinsam mit einem Teil der Molybdänsäure durch Eindampfen der Auflösung der Kalischmelze mit Salpetersäure abgeschieden. Das von der Kieselsäure ablaufende Filtrat wurde nun neutralisiert und die offenbar als Silicomolybdat in Lösung gehaltene Kieselsäure mittels Mercuronitrats ausgefällt. Das so quantitativ erhaltene Gemenge von Molybdän- und Kieselsäure wird nun im Salzsäurestom

- I. 0·2871 g des Silicides gaben 0·2176 g SiO<sub>2</sub>.  
 II. 0·2898 g des Silicides gaben 0·2187 g SiO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	I.	II.	Berechnet für Mo Si <sub>2</sub>
Si .....	35·7	35·5	37·2

Den Analysenresultaten zufolge entspricht dem Silicid die Formel MoSi<sub>2</sub>.

### Wolframsilicid.

Darstellung: Angewendet:

20 g Wolframsäureanhydrid,  
 90 g Quarzsand,  
 100 g Aluminiumgrieß,  
 125 g Schwefelblumen.

Variierung der Mengen der Wolframsäure zwischen 10 bis 30 g bei gleichbleibenden Gewichtsmengen von Sand, Aluminium und Schwefel ändert an der Zusammensetzung des Silicides nichts.

Physikalische Eigenschaften: Dieses Wolframsilicid kristallisiert in Form sechseckiger Prismen, die lebhaften Metallglanz zeigen und graue, oft ins Bläuliche spielende Farbe besitzen.

Das spezifische Gewicht ist bei 0° C. gleich 9·3.

Chemische Eigenschaften: In seinen chemischen Eigenschaften ähnelt es sehr dem eben beschriebenen Molybdänsilicid. Unter denselben Bedingungen wie dieses reagiert es mit Fluor und Chlor. Brom wirkt bei Rotglut merklich ein.

erhitzt und die Kieselsäure nach völliger Entfernung der Molybdänsäure gewogen.

- I. 0·2137 g des Silicides gaben 0·1670 g SiO<sub>2</sub>.  
 II. 0·2220 g des Silicides gaben 0·1753 g SiO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	I.	II.	Berechnet für Mo Si <sub>2</sub>
Si .....	36·8	37·1	37·2



Beim Erhitzen an der Luft beständig, verbrennt es langsam ohne Lichterscheinung im Sauerstoffstrom beim Erhitzen auf Rotglut.

Widerstandsfähig gegen alle Mineralsäuren, nur langsam angreifbar durch konzentrierte Flußsäure, löst es sich rasch im Flußsäure-Salpetersäuregemisch. Zehnprozentige Ätzkalilösung greift es langsam an. Schmelzendes Alkalihydrat zersetzt es sehr leicht, viel leichter als das entsprechende Molybdänsilicid. Kaliumbisulfat ist ohne Einwirkung bei Rotglut.

Analyse: Die Analyse des Wolframsilicides bereitet ähnliche Schwierigkeiten wie die der entsprechenden Molybdänverbindung. Auch hier gelang es mir nicht, das Gemisch von Wolfram- und Kieselsäure quantitativ abzuscheiden. Vigouroux<sup>1</sup> beschreibt eine Trennungsmethode, die mir nur am Papier durchführbar erscheint. Er schließt das Silicid im Chlorstrom auf und will die entstehenden Chloride auf Grund ihrer verschiedenen Flüchtigkeit trennen. Wer über die Darstellung von Metallchloriden gearbeitet hat, weiß, daß selbst viel schwerer flüchtige Chloride, als es das Wolframchlorid ist, durch den Chlorstrom zum, wenn auch geringen, Teile über die kalten Partien des Versuchsrohres hinaus bis in die mit Wasser beschickte und zur Aufnahme des Chlorsiliciums bestimmte Vorlage mitgerissen werden. Eine quantitative Trennung in der beschriebenen Weise erscheint von vornherein unmöglich.

Bezüglich der von Defacqz l. c. angegebenen Trennungsmethode will ich mich jeglichen Urteils enthalten, da mir hierüber die Erfahrung fehlt.

Ich begnügte mich, auch hier nur das Wolfram zur Wägung zu bringen und errechnete Silicium, da keinerlei Verunreinigung vorhanden war, aus der Differenz.<sup>2</sup>

Die Auflösung der Substanz und Umwandlung in das Ammoniumwolframat geschah in der gleichen Weise, wie beim

---

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> Die schon beim Molibdänsilicid in der Fußnote beschriebene Analysenmethode läßt sich in gleicher Weise auch zur Bestimmung des Siliciums im Wolframsilicid anwenden, nur muß das Gemisch von Kiesel- und Wolframsäure zur Verflüchtigung der letzteren im Chlorwasserstoffstrom bis auf Rotglut erhitzt

Molybdänsilicid beschrieben. In der Lösung des Ammoniumwolframate wurde das Wolfram mittels Mercuronitrat gefällt und nach dem Glühen als  $WO_3$  zur Wägung gebracht. Zur Kontrolle wurde auch der Abdampfrückstand der Auflösung des Silicides in Flußsäure-Salpetersäure calciniert und die resultierende Wolframsäure gewogen:

- I. 0·2135 g des Silicides gaben 0·2057 g  $WO_3$ .  
 II. 0·2051 g des Silicides gaben 0·1979 g  $WO_3$ .  
 III. 0·2702 g des Silicides gaben 0·2581 g  $WO_3$ .

In 100 Teilen:

	I.	II.	III.	Berechnet für $WSi_2$
W.....	76·4	76·5	75·8	76·66

Demnach entspricht die Zusammensetzung des beschriebenen Silicides der Formel  $WSi_2$ .

### Tantalsilicid.

Darstellung: Angewendet:

- 15 g Tantalsäureanhydrid,  
 90 g Quarzsand,  
 100 g Aluminiumgrieß,  
 125 g Schwefelblumen.

Physikalische Eigenschaften: Das Tantalsilicid kristallisiert in schönen vierseitigen Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. Farbe und Metallglanz ganz dem Molybdänsilicid ähnlich.

Das spezifische Gewicht ist bei 0° C. gleich 8·83.

werden, wie von Friedmann, Henderson und Pinagel gefunden wurde (Zeitschr. f. anorg. Chemie, 45, 396 1905).

- I. 0·2457 g des Silicides gaben 0·1237 g  $SiO_2$ .  
 II. 0·2163 g des Silicides gaben 0·1038 g  $SiO_2$ .

In 100 Teilen:

	I.	II.	Berechnet für $WSi_2$
Si.....	23·7	22·6	23·34

Chemische Eigenschaften: Sein chemisches Verhalten ist ganz übereinstimmend mit dem der vorbeschriebenen zwei Silicide. Nur löst es sich ziemlich leicht in Flußsäure. Oxydiert sich beim Erhitzen im Sauerstoffstrom und reagiert mit Fluor erst bei gelindem Anwärmen.

Durch schmelzendes Alkalihydrat wird es sehr leicht und glatt zersetzt.

Analyse: Zur Analyse wurde eine gewogene Menge des Silicides mit Ätznatron geschmolzen, die Lösung der Schmelze wiederholt mit Salz- oder Salpetersäure eingedampft, der Rückstand bei 120° C. getrocknet und sodann durch Auflösen in angesäuertem Wasser das Gemisch von Tantal- und Kieselsäure zur Abscheidung gebracht. Die Säuren wurden abfiltriert, gegläht und zusammen gewogen. Etwa in Lösung verbliebene Tantalsäure wurde mit Ammoniak ausgefällt und zu der Hauptmenge hinzugefügt. Hierauf wurde das Säuregemisch in einer Platinschale mit Flußsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure abgedampft, was angängig ist, da geglähte Tantalsäure mit Flußsäure nicht flüchtig ist.

Die Analyse ergab:

- I. 0·2709 g des Silicides gaben 0·3840 g  $Ta_2O_5 + SiO_2$  statt der für  $TaSi_2$  berechneten Menge von 0·3880 g und nach dem Abrauchen mit HF 0·2530 g  $Ta_2O_5$ .
- II. 0·2263 g des Silicides gaben 0·3188 g  $Ta_2O_5 + SiO_2$  und nach dem Abrauchen mit  $HF + H_2SO_4$  0·2116 g  $Ta_2O_5$ .

In 100 Teilen:

	I.	II.	Berechnet für $TaSi_2$
Ta .....	76·5	76·7	76·4
Si .....	22·74	22·17	23·6

Die Zusammensetzung des Tantal-silicides entspricht demnach der Formel  $TaSi_2$ .

### Zusammenfassung.<sup>1</sup>

Bisher konnte ich mittels des beschriebenen alumino-thermischen Verfahrens Silicide des Zirconiums, Titans,

<sup>1</sup> Während der Korrektur dieser Abhandlung fand ich in dem eben erschienenen Hefte 22 (p. 926) d. Z. f. ang. Ch. das Referat über eine Unter-

Molybdäns, Wolframs und des Tantals darstellen, welche alle der allgemeinen Formel  $MeSi_2$  entsprechen.

Mit Rücksicht darauf, daß stets bei der Bildung der betreffenden Silicide ein Überschuß von Silicium vorhanden war, scheint die durch die Formel  $MeSi_2$  wiedergegebene Zusammensetzung der höchsten Silicierungsstufe der in Untersuchung gezogenen Metalle zu entsprechen. Es wäre interessant, zu untersuchen, ob mit Hilfe dieses Verfahrens bei Umkehrung der Verhältnisse, d. h. Anwendung eines Überschusses von Metalloxyd und nur wenig Quarzsand nicht auch niedrigere Silicide erhalten werden können. Ich behalte mir vor, über meine diesbezüglichen Versuche in Bälde zu berichten.

---

suchung von Oliver P. Watts betitelt: »Ein neues Molybdänsilicid«. Watts erhielt durch Zusammenschmelzen von Molybdänsäure, Kieselsäure, Borsäure, Aluminium und Kupfer ein mit Fe und B verunreinigtes Silicid, dessen Analyse nach Abrechnung der Verunreinigungen Zahlen lieferte, welche auf eine der Formel  $MoSi_2$  entsprechende Zusammensetzung hinwiesen.