

Über das Silicon

von

Otto Hönigschmid.

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

(Vorgelegt in der Sitzung vom 21. Mai 1909.)

Mit dem Namen Silicon bezeichnet Wöhler die aus Calciumsilicid CaSi_2 durch Zersetzung mit konzentrierter Salzsäure entstehende Siliciumverbindung, welche neben Silicium und Sauerstoff auch noch Wasserstoff enthält. Wöhler,¹ welcher diese mit interessanten Eigenschaften ausgestattete Verbindung untersuchte, gibt für dieselbe zwei mögliche Formeln an, ohne sich für eine derselben zu entscheiden. Seit diesen grundlegenden Untersuchungen Wöhler's wurde nichts mehr über das Silicon gearbeitet, was darin seine Erklärung findet, daß das Ausgangsmaterial, nämlich das Calciumsilicid CaSi_2 , nur sehr schwer in größeren Mengen rein darzustellen war. Nachdem jetzt verhältnismäßig reines Calciumsilicid von Th. Goldschmidt technisch dargestellt wird, ist es mir möglich geworden, das Silicon neuerlich zum Gegenstande eines eingehenderen Studiums zu machen.

Zur Darstellung des Silicons wurde im wesentlichen nach Wöhler's Vorschrift gearbeitet. Gröblich zerstoßenes Calciumsilicid CaSi_2 wurde in einem Glaskolben mit eisgekühlter rauchender Salzsäure übergossen und unter Lichtabschluß bei gleichzeitiger Kühlung mit einer Kältemischung, bestehend aus Eis und Kochsalz, durch mehrere Stunden der Einwirkung der Säure überlassen. Die Zersetzung des Silicids verläuft unter diesen Bedingungen namentlich im Anfange sehr

¹ Wöhler, *Annalen*, 127, 255 (1863).

langsam, ist aber nach zirka 3 bis 4 Stunden vollendet. Da das sich bildende Silicon als Schaum an die Oberfläche der Lösung steigt, so empfiehlt es sich, das Reaktionsgefäß des öfteren zu schütteln, um vollständige Zersetzung des Silicides zu erreichen. Nachdem die Reaktion vollendet ist, was man an dem Aufhören der starken Schaumbildung erkennt, wird mit eiskaltem Wasser verdünnt und das Silicon möglichst rasch an der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Da ihm neben dem überschüssigen freien Silicium auch noch das ganze Eisensilicid beigemischt ist, welches im Ausgangsprodukt enthalten war, so wird es einem Schlemmprozeß mit einer spezifisch schweren Flüssigkeit unterworfen, wodurch diese Verunreinigungen größtenteils entfernt werden konnten. Zu dieser Operation eignet sich Jodmethyl sehr gut, in welchem das Eisensilicid untersinkt, während Silicon und Silicium aufschwimmen. Durch Zusatz von Alkohol kann das spezifische Gewicht des Jodmethyls so herabgedrückt werden, daß auch das spezifisch schwerere Silicium zum Sinken gebracht wird. Vor der Behandlung mit Jodmethyl wird das auf einer Porzellannutsche gesammelte Silicon mit Alkohol gewaschen und dann in einem Scheidetrichter in der beschriebenen Weise geschlemmt. Ist die Verdünnung des Jodmethyls so weit getrieben, daß der größte Teil des Siliciums abgeschieden ist, so schwimmt das Silicon noch auf, während in der Flüssigkeit braune Flocken schweben, die ganz verschieden sind von den weiter unten näher beschriebenen gelben Blättchen des Silicons und die wahrscheinlich eine Arsenverbindung darstellen, deren später noch Erwähnung getan wird.

Nach dem Abschlemmen wird das Silicon neuerlich abgesaugt, mit Alkohol und absolutem Äther gewaschen und sodann im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd oder konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, natürlich bei vollkommenem Lichtabschluß, wie ja auch alle die beschriebenen Operationen möglichst unter Vermeidung von direktem Tageslicht ausgeführt werden.

Das so dargestellte Silicon besteht aus dunkelgelben Blättchen, Pseudomorphosen nach den Krystallen des Calciumsilicides, von lebhaftem Glanz. Sein spezifisches Gewicht ist jedenfalls etwas geringer als das des Siliciums.

Der Einwirkung des Tageslichtes ausgesetzt, entfärbt sich das Silicon allmählich und erscheint schließlich vollkommen weiß. Im direkten Sonnenlicht ist diese Entfärbung in wenigen Minuten vollendet. Diese Farbenänderung ist von Sauerstoffabsorption begleitet, ist also das sichtbare Zeichen eines Oxydationsvorganges, der weiter unten noch näher besprochen wird. An der Luft erhitzt, verpufft es unter lebhaftem Funken-sprühen und Hinterlassung eines braunen Rückstandes. Bei der Erhitzung im Vakuum oder im Wasserstoffstrom spaltet es Wasserstoff ab und nimmt grauschwarze Färbung an. Mit Wasser übergossen, entwickelt es Wasserstoff, indem es sich gleichzeitig vollständig entfärbt. Diese Reaktion verläuft langsam im Dunkeln, rascher im direkten Sonnenlicht, doch dauert sie auch da mehrere Tage an.

In einem Strom von trockenem Chlor oder Chlorwasserstoffgas erhitzt, zersetzt es sich weit unter Rotglut mit heftiger Explosion.

Konzentrierte Salzsäure zersetzt das Silicon nur äußerst langsam. Rauchende Salpetersäure oxydiert in äußerst heftiger Reaktion unter Entzündung. Wird das Silicon in wenig Wasser suspendiert und dann mit konzentrierter Salpetersäure übergossen, so setzt allmählich eine unter Entwickluug von Stickoxyden verlaufende Reaktion ein, die bald sehr lebhaft wird und von großer Wärmeentwicklung begleitet ist. Das Silicon wird dabei zu Kieselsäure oxydiert. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es nicht verändert. Verdünnte Mineralsäuren reagieren ähnlich wie Wasser.

Die wässerigen Lösungen der Alkalihydroxyde und -carbonate, Ammoniak und Pyridin zersetzen das Silicon unter lebhafter Wasserstoffentwicklung. In den Alkalilaugen löst es sich dabei auf, in Ammoniak und Pyridin wird es zu Kieselsäure oxydiert. Kaliumbichromat und Permanganat in wässriger Lösung werden nicht reduziert, hingegen werden aus Metallsalzlösungen die Metalle abgeschieden, so namentlich Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold und Platin. Auf diese Reaktion werde ich noch später zurückkommen. Bei der qualitativen Untersuchung des Silicons wurden neben gebundenem Silicium und Wasserstoff noch freies Silicium, Eisen als Eisensilicid und geringe Mengen von

Arsen ermittelt. Es enthält neben Silicium und Wasserstoff als integrierenden Bestandteil sicher noch Sauerstoff, da es, ohne daß letzterer von außen Zutritt fände, zum Teil in Kieselsäure verwandelt werden kann.

Wöhler versuchte das Silicon in der Art zu analysieren, daß er es mittels Ammoniaks zersetzte, die gebildete Kieselsäure samt dem freien Silicium wog und schließlich letzteres mit Hilfe von Flußsäure isolierte. Den Wasserstoff bestimmte er nach der Methode der organischen Elementaranalyse durch Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom. Diese Analyse-methode wäre nur dann anwendbar, wenn das Silicon frei von Wasser erhalten werden könnte. Tatsächlich hält es aber von der Darstellung her Wasser zurück, welches selbst im Vakuum bei einer Temperatur von 100° nicht abgegeben wird. Bei der Verbrennung des Silicons muß nun dieses Wasser die für Wasserstoff ermittelten Werte fälschen.

Ich wandte deshalb zur Analyse eine Methode an, die es gestattet, den gebundenen Wasserstoff in elementarem Zustand abzuscheiden und zu messen. Dies wird erreicht durch Erhitzung des Silicons im Vakuum.

Eine abgewogene Menge wurde in eine Eprouvette aus Quarzglas eingefüllt und letztere in ein Porzellanrohr geschoben, das in einem elektrischen Widerstandsofen erhitzt wurde. Die Temperatur des Ofens wurde mittels Thermoelementes und Galvanometers gemessen. Das Porzellanrohr war mit einer nach dem Sprengel'schen System arbeitenden Quecksilberluftpumpe verbunden, deren Konstruktion es gestattet, die ausgepumpten Gase über Quecksilber aufzufangen. Sobald vollkommenes Vakuum erreicht war, wurde mit der Erhitzung begonnen, und zwar wurde die Temperatur nur ganz allmählich gesteigert.

Bei zirka 150° begann die Wasserstoffabspaltung, wurde gegen 400° sehr lebhaft, dauerte aber noch bis gegen 800° an. Nach längerer Erhitzung auf 100° hatte sich das Silicon im Aussehen und Gewicht nicht verändert. Sobald bei 800° keinerlei Gasentwicklung mehr stattfand, wurde der Versuch als beendet angesehen und das Volumen des gesammelten Wasserstoffs gemessen.

Der im Quarzröhrchen verbleibende Rückstand besaß schwarze Farbe und zeigte noch die blätterig-krystallinische Form des Silicons, mit anderen Worten: dieses hatte sich bis auf die Verfärbung in seinem Aussehen nicht verändert.

Dieser schwarze Rückstand löst sich in 10%iger Kalilauge unter Wasserstoffentwicklung auf und wurde daher zur Analyse mit schmelzendem Natriumhydrat aufgeschlossen. In der Lösung der Schmelze wurden Kieselsäure und Eisen bestimmt. Zur Bestimmung des freien Siliciums wurde in reiner Flußsäure, die aus einer Platinretorte destilliert worden war, gelöst. Diese Auflösung geht unter lebhafter Wasserstoffentwicklung vor sich, wodurch die leichte Substanz als Schaum an die Oberfläche gehoben und so zum Teil der Einwirkung der Säure entzogen wird. Es ist deshalb notwendig, 2 bis 3 mal mit Flußsäure abzdampfen, und dabei empfiehlt es sich immer, ein paar Tropfen Alkohol zuzusetzen, der die bei allmählicher Auflösung immer heller werdenden Blättchen zum Sinken bringt. Das zurückbleibende Silicium, neben welchem sich noch immer Eisen vorfand, wurde mittels eines Platin-Goochtiiegels abgesaugt, schwach geglüht und gewogen. Die einzelnen Bestimmungen wurden in aliquoten Teilen des Rückstandes ausgeführt und die Resultate auf die Gesamtmenge umgerechnet.

Diese Analysen, ausgeführt mit Siliconproben verschiedener Darstellung, ergaben die folgenden Werte:

- I. 0·2906 *g* Silicon gaben 86 *cm*³ Wasserstoff bei 19° und 736 *mm*, demnach 0·0068 *g* H; der im Quarzrohr verbleibende Rückstand wog 0·2664 *g* und gab 0·4090 *g* SiO₂, 0·0066 *g* Fe₂O₃ und 0·0043 *g* Si.
- II. 0·5574 *g* Silicon gaben 165 *cm*³ Wasserstoff bei 19° und 741 *mm*, demnach 0·0131 *g* H; der Rückstand wog 0·5050 *g* und gab 0·7766 *g* Si₂O, 0·0135 *g* Fe₂O₃ und 0·0081 *g* Si.
- III. 0·6762 *g* Silicon gaben 197 *cm*³ Wasserstoff bei 14° und 754 *mm*, demnach 0·0163 *g* H; der Rückstand wog 0·6182 *g* und 0·9465 *g* SiO₂, 0·0169 *g* Fe₂O₃ und 0·0077 *g* Si.
- IV. 1·2628 *g* Silicon gaben 370·6 *cm*³ Wasserstoff bei 19° und 744 *mm*, demnach 0·0301 *g*; der Rückstand wog 1·1492 *g* und gab 1·7720 *g* SiO₂, 0·0419 *g* Fe₂O₃ und 0·0408 *g* Si.

Wie diese Bestimmungen zeigen, erleidet das Silicon beim Erhitzen im Vakuum einen größeren Gewichtsverlust, als das Gewicht des abgespaltenen Wasserstoffs beträgt. Es war

deshalb notwendig, den aufgesammelten Wasserstoff auf seine Reinheit zu prüfen. Vollkommen rein war er jedenfalls nicht, da namentlich die zuerst aufgefangenen Partien einen sehr unangenehmen, knoblauchartigen Geruch besaßen. Dieser rührte zweifellos von geringen Mengen Arsenwasserstoff her. Der Nachweis desselben konnte in folgender Weise erbracht werden. Wird Silicon im Wasserstoffstrome erhitzt, so bildet sich in den kälteren Teilen des Rohres ein glänzend schwarzer Metallspiegel, der sich in Natriumhypochlorit glatt auflöst. In dieser Lösung konnte nach vorhergegangener Reduktion mit schwefeliger Säure, Arsen mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. Wird überdies der Wasserstoff mit Silbernitratlösung geschüttelt, so scheidet sich metallisches Silber als schwarzes Pulver ab.

Sauerstoff war nicht vorhanden, da beim Schütteln mit alkalischer Pyrogallollösung letztere nicht gebräunt wurde. Ebenso bewirkte auch das 10 Minuten andauernde Durchschlagen des Induktionsfunkens keine Volumkontraktion. Auch Siliciumwasserstoff war nicht zugegen, da Siliciumbestimmungen, ausgeführt in aliquoten Teilen ein und derselben Probe des Silicons vor und nach der Erhitzung, für die Menge des Gesamtsiliciums die gleichen Werte ergaben, wie die folgenden Analysenresultate zeigen.

I. 0·2835 g Silicon gaben vor der Erhitzung 0·3956 g SiO_2 .

II. 0·5918 g Silicon gaben nach der Erhitzung 0·8274 g SiO_2 .

In 100 Teilen:

| | I | II |
|--------------|------|------|
| Si | 65·6 | 65·7 |

Bei der eudiometrischen Analyse des Gases wurden folgende Werte erhalten: 100 cm^3 des Gases, gemischt mit 103 cm^3 Sauerstoff, ließen nach der Explosion einen Gasrest von 49 cm^3 .

Es wird also etwas mehr Sauerstoff verbraucht, als das angegebene Volumen reinen Wasserstoffs zur Verbrennung erfordern würde. Arsenwasserstoff verbraucht tatsächlich mehr Sauerstoff zur Verbrennung als reiner Wasserstoff. Das beobachtete Plus an verbrauchtem Sauerstoff nun würde auf die Anwesenheit von zirka 8 cm^3 Arsenwasserstoff AsH_3 hinweisen, da ja die Oxydation desselben nach der Gleichung:

$2\text{AsH}_3 + 6\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ verläuft. In welcher Form das Arsen im Silicon vorhanden ist, konnte bisher nicht festgestellt werden, möglicherweise als fester Arsenwasserstoff As_2H_2 .

Wie die weiter unten folgende Berechnung der Analysenergebnisse zeigt, wurde auch immer etwas mehr Wasserstoff gefunden, als der berechneten Formel des Silicons entsprechen würde.

Durch den Arsenwasserstoff allein wird aber das Plus an beobachtetem Gewichtsverlust bei der Erhitzung des Silicons keineswegs gedeckt. Ein großer Teil desselben ist vielmehr auf Kosten von Wasser zu setzen, welches von der Darstellung her vom Silicon zurückgehalten wird. Dieses Wasser wird erst bei einer über 100° liegenden Temperatur im Vakuum abgegeben. Die Gasmeßröhren, in welchen der Wasserstoff aufgefangen wurde, erschienen stets im Innern mit Wassertröpfchen beschlagen. Ich versuchte die Menge desselben zu bestimmen, indem ich die vom erhitzten Porzellanrohr zur Pumpe führende Glasröhre U-förmig bog und dieses U-Röhrchen in ein mit fester Kohlensäure und Aceton gefülltes Dewar'sches Gefäß eintauchen ließ. Das Wasser gefror daselbst und, da die Temperatur stets auf -78° gehalten wurde, so konnte gewiß nur ein kleiner Teil desselben selbst in dem hohen Vakuum der Quecksilberpumpe verdampfen. Durch Wägung des U-Röhrchens, welches nach Beendigung des Versuches abgeschnitten wurde, konnte die Menge des kondensierten Wassers bestimmt werden.

0.3356 g Silicon gaben beim Erhitzen einen Gewichtsverlust von 0.0200 g, davon 0.0071 g gedeckt durch Wasserstoff und 0.0058 g H_2O gewogen.

Dieser Versuch kann natürlich nur als ein qualitativer Nachweis des Wassers gelten, da bei der Art der Versuchsanordnung Gewichtsverluste nicht vermieden werden konnten.

Infolge der Anwesenheit von mechanisch gebundenem Wasser im Silicon mußte die Verbrennung desselben für den Gehalt an gebundenem Wasserstoff höhere Werte liefern als die Zersetzung im Vakuum. Dies war auch tatsächlich der Fall, wie die folgenden Analysenergebnisse zeigen.

Das Silicon wurde in einem Kupferschiffchen mit Kupferoxyd überdeckt und nach Art der organischen Elementaranalyse im Sauerstoff verbrannt. Die Verbrennung verläuft, da

sie von großer Temperaturerhöhung begleitet ist, immer explosionsartig und infolgedessen kann es geschehen, daß die Absorption des gebildeten Wassers nicht vollständig ist und die gefundenen Werte etwas zu niedrig ausfallen.

- I. 0·3666 g Silicon gaben 0·0900 g Wasser; davon werden 0·0797 g durch Verbrennung des Wasserstoffs gebildet und 0·0103 g H₂O waren als solches vorhanden.
- II. 0·3925 g Silicon gaben 0·1036 g Wasser, davon 0·0834 g gebildet aus Wasserstoff und 0·0202 g H₂O als solches vorhanden.
- III. 0·4771 g Silicon gaben 0·1166 g Wasser, davon 0·1038 g aus Wasserstoff gebildet und 0·0128 g als solches vorhanden.

Zu diesen Verbrennungen wurde Silicon verwendet, dessen Analyse die im folgenden unter III angegebenen Werte ergeben hatte.

Nur der bei der Verbrennung II erhaltene Wert würde genügen, um das beobachtete Plus an Gewichtsverlust durch Wasser zu decken; denn für die angewandte Substanzmenge von 0·3925 g berechnet sich aus den Resultaten der Zersetzung im Vakuum ein Plus an Gewichtsverlust von 0·0242 und gefunden wurde 0·0202 g H₂O.

Ich fasse diese Diskussion der Analysenresultate des Silicons nochmals kurz zusammen: Der bei der Erhitzung im Vakuum abgespaltene Wasserstoff enthält geringe Mengen Arsenwasserstoff AsH₃. Das bei der genannten Operation stets beobachtete Plus an Gewichtsverlust wird wenigstens zum großen Teil durch Wasser gedeckt, welches vom Silicon auch beim Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd und selbst bei einer Temperatur von 100° zurückgehalten wird. Jedenfalls glaube ich zu der Annahme berechtigt zu sein, daß das gefundene Wasser nicht dem Molekül des Silicons angehört, da, wenn letztere Anschauung richtig wäre, der schwarze Rückstand eine andere Zusammensetzung zeigen müßte, als tatsächlich gefunden wurde. Werden unter dieser Voraussetzung und bei Berücksichtigung des vorhandenen Eisensilicides und des freien Siliciums die oben mitgeteilten Analysenresultate berechnet, so ergeben sich die nachstehenden Werte:

- I. 0·2906 g Substanz enthalten 0·0174 g H₂O und As-Verbindung, 0·0093 g FeSi₂ und 0·0043 g Si, demnach 0·2596 g reines Silicon, welches 0·0068 g H und 0·3900 g SiO₂ gibt.

- II. 0·5574 g Substanz enthalten 0·0393 g H₂O und As-Verbindung, 0·0189 g FeSi₂ und 0·0081 g Si, demnach 0·4911 g reines Silicon, welches 0·0131 g H und 0·7392 g SiO₂ gibt.
- III. 0·6762 g Substanz enthalten 0·0417 g H₂O und As-Verbindung, 0·0237 g FeSi₂ und 0·0077 g Si, demnach 0·6031 g reines Silicon, welches 0·0163 g H und 0·9047 g SiO₂ gibt.
- IV. 1·2628 g Substanz enthalten 0·0835 g H₂O und As-Verbindung; 0·0408 g FeSi₂ und 0·0595 g Si, demnach 1·0790 g reines Silicon, welches 0·0301 g H und 1·6215 g SiO₂ gibt.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | | Berechnet für Si ₃ H ₃ O ₂ |
|---------|----------|------|------|------|----------------------------------------------------------------|
| | I | II | III | IV | |
| Si..... | 70·6 | 70·8 | 70·5 | 70·7 | 70·7 |
| H..... | 2·62 | 2·67 | 2·65 | 2·74 | 2·56 |

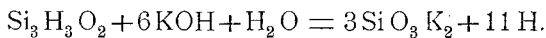
Auf Grund dieser Analysen würde sich für das Silicon die einfachste empirische Formel Si₃H₃O₂ ergeben. Die leichte Abspaltbarkeit des Wasserstoffs erscheint mir als ein strikter Beweis für die Annahme, daß derselbe im Siliconmolekül direkt an Silicium gebunden ist.

Wöhler hat gleichfalls für das Silicon diese Zusammensetzung als möglich angesehen, da 2 unter den von ihm mitgeteilten 6 Analysen mit dieser Formel übereinstimmende Resultate gaben. Bei der Mehrzahl seiner Analysen erhielt er aber für Silicium und Wasserstoff niedrigere Werte, was darin begründet sein mag, daß er das Wasser und das jedenfalls vorhandene Eisensilicid nicht in Rechnung zog. Er gab deshalb auch der Formel Si₄H₄O₃ den Vorzug.

Zur Stütze dieser Formel bestimmte er die Menge des Wasserstoffs, welcher bei der Zersetzung des Silicons mit Kalilauge entwickelt wird. Die von ihm gefundenen Werte sind aber mit den oben erwähnten Fehlern behaftet und mußten deshalb zu niedrig ausfallen.

Ich führte gleichfalls diese Bestimmungen aus und bediente mich zu denselben mit Vorteil des Wagner-Knopp'schen Azotometers.

Die Zersetzung mußte nach folgender Gleichung verlaufen:



Nachstehende Resultate wurden erhalten:

- I. 0·0835 *g* Substanz, enthaltend 0·0736 *g* reines Silicon, gaben 89·4 *cm*³ H bei 19° und 754 *mm*.
 II. 0·0884 *g* Substanz, enthaltend 0·0776 *g* reines Silicon, gaben 95·6 *cm*³ H bei 17° und 754 *mm*.
 III. 0·0855 *g* Substanz, enthaltend 0·0763 *g* reines Silicon, gaben 95·5 *cm*³ H bei 18° und 744 *mm*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für |
|---------|----------|------|------|-----------------------------------|
| | I | II | III | $\text{Si}_3\text{H}_3\text{O}_2$ |
| H | 9·94 | 9·97 | 10·0 | 9·4 |

Die gefundenen Werte sind alle etwas zu hoch, doch ist nicht zu vergessen, daß die vorhandenen Arsenverbindungen mit Kalilauge unter Entwicklung von Wasserstoff und Arsenwasserstoff reagieren. Das entwickelte Gas besaß auch stets knoblauchartiger Geruch. Es können also auch diese Bestimmungen wohl als Stütze der für das Silicon abgeleiteten Formel angesehen werden.

Siliciumsuboxyd Si_3O_2 .

Wie schon weiter oben bemerkt, besteht der Rückstand, der nach der Zersetzung des Silicons im Vakuum zurückbleibt, aus grauschwarzen Blättchen. Wöhler sah ihn als ein Gemisch von Kieselsäure und amorphem Silicium an. Dieser Auffassung scheinen nun einige seiner Reaktionen zu widersprechen.

In Kalilauge löst er sich langsam unter Wasserstoffentwicklung auf, was nicht wundernehmen würde, wenn tatsächlich molekulares Silicium vorhanden wäre. Er entwickelt jedoch auch mit Flußsäure Wasserstoff und löst sich in derselben vollständig auf, während doch amorphes Silicium gegen diese Säure beständig ist. Es wäre nun immerhin möglich, daß das Silicium, entstanden durch Zersetzung eines Siliciumwasserstoffs in besonders fein verteilter Form vorliegt, welche andere Eigenschaften zeigen könnte als die bisher untersuchten Formen des amorphen¹ Siliciums.

¹ Moissan (C. r. 138, 657 und 1299; 1904) beschreibt zwar eine in Flußsäure lösliche allotrope Modifikation des Siliciums, doch ist diese bisher nur im kristallisierten Zustande bekannt.

Ich vermute aber trotzdem, daß das besprochene Produkt ein neues Siliciumsuboxyd darstellt, dem die der Formel Si_3O_2 entsprechende Zusammensetzung zukommt.

Ein unwiderleglicher Beweis für das Vorliegen einer einheitlichen Verbindung konnte bisher nicht erbracht werden. Ich habe in dieser Richtung verschiedene Versuche angestellt, kann aber keinem derselben absolute Beweiskraft zuschreiben.

Handelte es sich tatsächlich um ein Gemisch von Kieselsäure und Silicon, so wäre anzunehmen, daß sich letzteres, wenn überhaupt, doch weniger rasch in Flußsäure auflösen sollte als das Dioxyd. Da sich nun das Produkt langsam in der Säure löst, müßte der nach kurzer Einwirkung derselben verbleibende Rückstand eine andere Zusammensetzung aufweisen als die Ausgangssubstanz. Dies war nun keineswegs der Fall, wie die weiter unten folgende Analyse V zeigt. Obwohl von der zur Untersuchung angewandten Menge nur der zehnte Teil der Auflösung durch die Säure entgangen war, gab er bei der Analyse für gebundenes Silicon dennoch denselben Wert wie das ursprüngliche Produkt, d. h. er besaß noch die der Formel Si_3O_2 entsprechende Zusammensetzung.

Es wurde nun das Verhalten des angenommenen Suboxydes gegen Chlor und Chlorwasserstoff untersucht. Beide Gase wirken schon bei zirka 400° unter Erglühen des Reaktionsproduktes ein. Es verflüchtigen sich reichliche Mengen von Siliconchlorid und etwas Eisenchlorid, während nach genügend langer Erhitzung ganz weiße Kieselsäure zurückbleibt. Die Versuche wurden mit gewogenen Mengen Suboxyd ausgeführt und die gebildete Kieselsäure nochmals an der Luft geglüht und gewogen.

Bei einzelnen Versuchen sammelten sich ganz nahe den zur Rotglut erhitzten Partien des Glasrohres, in welchem die Operation vorgenommen wurde, farblose Krystallblättchen, die sich sehr leicht in Wasser lösten, deren Menge aber, wenn sie überhaupt auftraten, so klein war, daß ihre Untersuchung unmöglich erschien.

Bei der quantitativen Verfolgung dieser Reaktionen wurden folgende Werte erhalten:

- I. 0·1955 *g* Substanz, enthaltend 0·1723 *g* reines Oxyd, gaben 0·0734 *g* SiO₂.
 II. 0·2693 *g* Substanz, enthaltend 0·2549 *g* reines Oxyd, gaben 0·1027 *g* SiO₂.
 III. 0·2408 *g* Substanz, enthaltend 0·2200 *g* reines Oxyd, gaben 0·0930 *g* SiO₂.
 IV. 0·3434 *g* Substanz, enthaltend 0·3273 *g* reines Oxyd, gaben 0·1453 *g* SiO₂.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | | | Berechnet für |
|------------------------|----------|------|------|------|--|--------------------------------|
| | I | II | III | IV | | Si ₃ O ₂ |
| SiO ₂ | 42·6 | 40·3 | 42·3 | 44·4 | | 52·0 |

Wie die Bestimmungen zeigen, bleibt die Kieselsäuremenge stets gegen die von der Formel Si₃O₂ geforderten zurück. Es kann dies seinen Grund darin haben, daß ein Teil des Suboxydes in Form von Siliciumoxychlorid verflüchtigt wird.

Für die durch die Formel Si₃O₂ wiedergegebene Zusammensetzung des Oxydes sprechen die weiter oben mitgeteilten Analysenresultate, aus denen sich folgende Werte berechnen:

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | | | | Berechnet für |
|---------|----------|------|------|------|----------------|--|--------------------------------|
| | I | II | III | IV | V ¹ | | Si ₃ O ₂ |
| Si..... | 72·6 | 72·7 | 72·5 | 72·7 | 73·2 | | 72·77 |

Dieses Siliciumoxyd wäre demnach ein Analogon des von Diels entdeckten Kohlensuboxyds C₃O₂.

Leucon.

Wöhler bezeichnet als Leucon das weiße perlmutterglänzende Produkt, welches unter dem Einfluß von Licht und Wasser aus dem gelben Silicon entsteht. Diese Umwandlung findet aber auch im Dunkeln, allerdings sehr langsam statt. Silicon, dessen Analyse kurz nach seiner Herstellung einen

¹ 0·6970 *g* Suboxyd gaben nach Behandlung mit HF einen Rückstand von 0·0603 *g*. Dieser war frei von Eisen und enthielt nur 0·0079 *g* freies Silicon. Bei der Analyse lieferte er 0·0979 *g* SiO₂ (Ges. Si).

Siliciumgehalt von 72.5% ergeben hatte, gab nach mehrwöchentlichem Stehen an der Luft, aber unter Lichtabschluß, nur mehr 69.8% Si. Am raschesten geht die Zersetzung im direkten Sonnenlicht vor sich. Es ist dabei gleichgültig, ob das Silicon nur in Berührung mit Luft gelassen oder mit Wasser überschichtet wird. Unter Wasser findet die Reaktion unter Wasserstoffentwicklung statt. Wöhler nahm an, daß das Silicon Wasser zersetze und dabei durch Aufnahme von Wasserstoff und Sauerstoff in Leucon übergehe. Er stellte für dieses zwei Formeln auf, und zwar $\text{Si}_4\text{H}_5\text{O}_5$ und $\text{Si}_4\text{H}_3\text{O}_5$, zwischen welchen er auf Grund seiner Analysen keine Entscheidung treffen konnte.

Ich habe die Untersuchung des Leucons begonnen und teile im nachstehenden die bisherigen Resultate mit.

Dargestellt wurde das Leucon nach beiden Methoden, d. h. sowohl durch bloße Einwirkung von Luft und Licht wie auch mittels Wassers. In beiden Fällen resultierte ein und dieselbe Verbindung.

Das mittels Wassers entwickelte Gas wurde eudiometrisch untersucht und festgestellt, daß es reiner Wasserstoff sei. Der Versuch wurde unterbrochen und das Leucon analysiert, sobald es anscheinend ganz weiß geworden war. Das Aufhören der sichtbaren Wasserstoffentwicklung ist kein Kriterium für die Beendigung der Reaktion, da diese zum Schlusse sehr langsam verläuft und die aufsteigenden Gasblasen kaum wahrzunehmen sind, zumal es sich behufs Beschleunigung der Reaktion empfiehlt, das Silicon in einer großen Glasschale in möglichst dünner Schicht auszubreiten und mit verhältnismäßig wenig Wasser zu überschichten.

Nach Beendigung der Zersetzung wurde das Leucon abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Es ist vollkommen weiß, besitzt starken Perlmutterglanz und bewahrt gleich dem Silicon noch die Krystallform des Calciumsilicids.

An der Luft erhitzt, verbrennt es und hinterläßt einen braunen Rückstand. Im Vakuum erhitzt, spaltet es Wasserstoff ab unter Zurücklassung eines braungelben Produktes, das noch immer krystallinisches Aussehen besitzt.

In Kalilauge löst es sich unter Wasserstoffentwicklung auf. Aus Lösungen von Silbersalzen scheidet es das Metall in Form eines braunen Pulvers ab.

Die Analyse des Leucons wurde wie jene des Silicons durch Erhitzen im Vakuum ausgeführt. Das zur Analyse I verwendete Leucon wurde durch bloße Belichtung des Silicons dargestellt, jenes zur Analyse II verwandte durch Einwirkung von Wasser und Licht.

- I. 0·3798 g Substanz gaben einen Gewichtsverlust von 0·0188 g; davon 0·0056 g H (70 cm³ bei 17° und 741 mm), 0·4310 g SiO₂, 0·0093 g Fe₂O₃ und 0·0105 g Si, enthielten demnach 0·3429 g reines Leucon.
- II. 0·5584 g Substanz gaben einen Gewichtsverlust von 0·0412 g; davon 0·0083 g H (105·4 cm³ bei 21° und 741 mm), 0·6263 g SiO₂, 0·0183 g Fe₂O₃ und 0·0216 g Si, enthielten demnach 0·4784 g reines Leucon.

Nach Abrechnung des Eisensilicides FeSi₂ und freien Siliciums ergeben sich folgende Resultate:

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|----------|----------|------|-----------------------------------------------|
| | I | II | Si ₃ H ₃ O ₄ |
| Si | 54·2 | 54·2 | 55·9 |
| H | 1·85 | 1·73 | 1·97 |

Diese Analysenresultate weisen auf eine durch die Formel Si₃H₃O₄ wiedergegebene Zusammensetzung des Leucons hin, ohne jedoch vollständig zu befriedigen. Die Abweichungen der gefundenen Werte von den berechneten finden ihre Erklärung darin, daß das Leucon nicht das Endprodukt der Zersetzung des Silicons darstellt, diese vielmehr noch weiter fortschreitet, wie die folgenden Versuche zeigen.

Entspricht die angenommene Formel tatsächlich dem Leucon, so wäre dieses durch bloße Sauerstoffaufnahme aus dem Silicon gebildet worden. Es müßten von 1 Molekül Silicon 2 Atome Sauerstoff addiert worden sein, ohne daß Wasserstoff abgespalten würde.

Ich versuchte nun die Aufnahme des Sauerstoffs quantitativ zu verfolgen und brachte zu diesem Zwecke eine gewogene Menge frischen Silicons in einen Erlenmeyer-Kolben mit großer Bodenfläche, welcher durch absolut dicht schließenden Glaschliff mit einer Gasmeßröhre in Verbindung stand. Letztere

war wieder mittels eines Schlauches mit einem birnenförmigen Glasgefäß verbunden, das zur Aufnahme von Quecksilber diente. Diese Vorrichtung gestattete es, die Volumveränderungen des im Apparat befindlichen Gases messend zu verfolgen. Nachdem die Substanz eingewogen war, wurde die Luft durch reinen Sauerstoff verdrängt und der Stand der Quecksilbersäule konstatiert. Im direkten Sonnenlicht war nach kurzer Zeit eine Volumverminderung zu konstatieren.

0·1060 g Substanz, enthaltend 0·0906 g reines Silicon, absorbierten nach 10 Tagen $23\cdot2\text{ cm}^3$ Sauerstoff, während der Formel entsprechend nur $17\cdot8\text{ cm}^3$ verbraucht werden sollten. Dabei schreitet die Reaktion noch weiter.

Diese Beobachtung beweist einmal, daß das Leucon aus dem Silicon durch bloße Oxydation entsteht, und stützt gleichzeitig die Annahme, daß das Leucon nur ein Zwischenprodukt auf dem Wege der Oxydation des Silicons zu Kieselsäure darstellt. Es dürfte deshalb kaum rein zu fassen sein.

Für die Richtigkeit dieser Anschauung scheinen noch andere Versuche zu sprechen.

Wie schon oben erwähnt, reduziert das Silicon Metallsalzlösungen unter Abscheidung von Metall. Ich brachte nun gewogene Mengen von Silicon mit titrierten Silberacetatlösungen zur Reaktion und bestimmte die Menge des in bestimmten Zeiten abgeschiedenen Metalls. Die Ausfällung des Metalls erfolgt sehr rasch, und zwar, wenn das Silberacetat im Überschuß vorhanden ist, zunächst ohne Wasserstoffentwicklung. Läßt man hingegen das Silberacetat längere Zeit einwirken, so entwickeln sich reichliche Mengen von Wasserstoff.

Zu den quantitativen Bestimmungen wurden abgewogene Mengen Silicon mit Silberacetatlösung übergossen, der Niederschlag abfiltriert und im Filtrat der Überschuß des Silbers nach Volhard titriert.

Wenn bei dieser Reaktion das Silicon zu Leucon oxydiert wird und letzteres die Formel $\text{Si}_3\text{H}_3\text{O}_4$ besitzt, so müßten auf 1 Molekül Silicon 4 Atome Silber abgeschieden werden. Schreitet aber die Oxydation weiter, was ja zu erwarten ist, da Leucon selbst noch Silbersalze reduziert, so muß natürlich die Menge des abgeschiedenen Silbers entsprechend größer sein.

Tatsächlich wurden je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Werte für das ausgeschiedene Silber ermittelt, und zwar um so höhere, je länger das Silicon mit dem Silber-salz in Berührung blieb.

Die Bestimmungen gaben folgende Resultate:

- I. 0·1240 g Substanz, enthaltend 0·1093 g reines Silicon, wurden mit Silberacetatlösung (1 cm³ 0·00552 g Ag) übergossen, umgeschüttelt und dann sofort filtriert. Gefällt wurden 0·3480 g Ag statt theoretisch 0·4035 g Ag.
- II. 0·1142 g Substanz, enthaltend 0·1007 g reines Silicon, wurden zirka 10 Minuten der Einwirkung der Silberlösung ausgesetzt. Gefällt wurden 0·4131 g Ag statt theoretisch 0·3715 g Ag.
- III. 0·1432 g Substanz, enthaltend 0·1277 g reines Silicon, blieben mehrere Stunden mit der Silberlösung in Berührung. Gefällt wurden 0·7740 g Ag statt theoretisch 0·4720 g.

Bei langer Einwirkung wird also fast die doppelte Menge Silber gefällt, d. h. die Oxydation schreitet bis nahe zum Siliciumdioxyd fort, worauf auch der Umstand hindeutet, daß sich das erhaltene Oxydationsprodukt nur mit geringer Wasserstoffentwicklung in Kalilauge löst.

Diese Versuche werden fortgesetzt.

Siliciumsuboxyd Si_3O_4 .

Der bei der Zersetzung des Leucons im Vakuum verbleibende Rückstand besteht aus scheinbar krystallinischen Blättchen von gelbbrauner Farbe. Er löst sich leicht in Kalilauge und in Flußsäure unter Wasserstoffentwicklung auf.

Aus den oben mitgetheilten Analysen des Leucons lassen sich für das Zersetzungsprodukt folgende Werte berechnen:

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|----------|----------|------|-------------------------|
| | I | II | Si_3O_4 |
| Si | 55·0 | 55·3 | 57·4 |

Aus denselben Gründen wie das oben besprochene Oxyd Si_3O_2 wäre auch dieses Produkt als ein neues Siliciumsuboxyd zu betrachten, dem die durch die Formel Si_3O_4 widergegebene Zusammensetzung zukommt.

Zusammenfassung.

Das von Wöhler entdeckte, bei der Auflösung des Calciumsilicides CaSi_2 in rauchender Salzsäure entstehende Silicon erwies sich als aus Silicium, Sauerstoff und Wasserstoff zusammengesetzt. Letzterer wird beim Erhitzen im Vakuum oder im Wasserstoffstrom leicht abgespalten. Die Analysen, deren Ausführung auf letztgenannter Reaktion beruht, ergeben für das Silicon eine der Formel $\text{Si}_3\text{H}_3\text{O}_2$ entsprechende Zusammensetzung. Da das Silicon in ebenso glatter Reaktion wie die Hydride des Siliciums Wasserstoff abspaltet, so ist anzunehmen, daß dieser im Siliconmolekül nicht an Sauerstoff, sondern direkt an Silicium gebunden ist. Der bei der Zersetzung des Silicons im Vakuum verbleibende schwarze Rückstand ist wahrscheinlich ein neues Suboxyd des Siliciums von der Formel Si_3O_2 , analog dem Diels'schen Kohlensuboxyd C_3O_2 .

Das aus dem Silicon bei Belichtung entstehende Leucon ist ein Oxydationsprodukt des ersteren, nicht aber das Endprodukt der Reaktion, sondern nur ein Zwischenglied auf dem Wege der Oxydation des Silicons zum Siliciumdioxid. Es entsteht aus dem Silicon, indem 1 Molekül des letzteren 2 Atome Sauerstoff addiert.

Bei der Zersetzung im Vakuum liefert das Leucon neben Wasserstoff einen braunen Rückstand, der wahrscheinlich auch ein neues Siliciumoxyd von der empirischen Zusammensetzung Si_3O_4 darstellt.

Weitere Untersuchungen über die aus den Erdalkalisiliciden durch Zersetzung mit Salzsäure entstehenden Siliciumverbindungen befinden sich im Gange, weshalb ich die Herren Fachgenossen bitte, mir das Studium dieser Fragen für die nächste Zeit reservieren zu wollen.
