

von entwässertem Borax und Salmiakpulver. Es bleibt nach Auslaugen der Masse mit salzsäurehaltigem Wasser als leichtes, weisses, amorphes Pulver zurück. Der Borstickstoff ist ein beständiger Körper, wird weder durch Kochen mit Wasser, noch durch Glühen, an der Luft oder im Wasserstoff, verändert.

In schwacher Glühhitze wird er durch Wasserdampf in Ammoniak und Borsäure zersetzt. Die gleiche Umwandlung bewirkt schmelzendes Kalihydrat.

Silicium.

(Chemisches Zeichen: Si. — Atomgewicht: 28.)

Das Silicium findet sich im Mineralreich in allergrösster Verbreitung, niemals jedoch im elementaren Zustande, sondern gleich dem Phosphor und dem Bor, nur in Verbindung mit Sauerstoff. Sein Oxyd, die Kieselsäure, kommt sowohl als solche, wie in Verbindung mit Basen in zahlreichen Mineralien vor. — Man darf sagen, das Silicium spielt in der anorganischen Natur hinsichtlich seiner Verbreitung und der Mannigfaltigkeit der kieselsauren Verbindungen eine ähnliche Rolle, wie der Kohlenstoff in der organischen Natur; zugleich fungiren beide in ihren Verbindungen hauptsächlich als vierwerthige Elemente.

Das Silicium aus der Kieselsäure abzuscheiden, gelingt zwar durch Zerlegung derselben mittelst Kalium, doch ist die Zersetzung niemals vollständig und das Produkt nicht rein. Besser eignet sich zu solcher Reduction die leicht herzustellende Doppelverbindung von Fluorsilicium mit Fluorkalium: $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{KF}$, das Kieselfluorkalium, oder auch das Kieselfluornatrium. Man trägt ein Gemenge desselben mit Kochsalz und in kleine Stücke zerschnittenen Natriums in einen glühenden hessischen Tiegel ein, und hält denselben, bedeckt, noch eine Zeitlang in schwachem Glühen. Nach dem Erkalten wird der Inhalt mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Bei jenem Process hat das Natrium dem Fluorsilicium

jenes Doppelsalzes das Fluor unter Bildung von Fluornatrium entzogen.

Das auf diese Weise dargestellte, zurückbleibende, amorphe Silicium ist ein dunkelbraunes, abfärbendes Pulver, unlöslich in Wasser, Salpetersäure und Schwefelsäure. Von wässriger Flusssäure wird es unter Entwicklung von Wasserstoff gelöst, eben so von concentrirter Kalilauge zu kieselsaurem Kali. An der Luft erhitzt, verbrennt es leicht mit starkem Lichtglanz zu schmelzender Kieselsäure, aber nur unvollständig, weil diese von dem Silicium einen Theil einschliesst, und so dem Zutritt der Luft entzieht. — In einem Strom von Chlorwasserstoffsäure erhitzt, nimmt das Silicium 3 At. Chlor und 1 At. Wasserstoff auf und verwandelt sich in die unten (S. 327) beschriebene Verbindung: SiHCl_3 . — Wird das amorphe Silicium in einem Tiegel bei Luftabschluss geglüht, zuletzt bis zur Weissgluth, so schrumpft es zusammen, wird chocoladebraun und hat nun die Eigenschaft verloren, sich beim Erhitzen an der Luft zu entzünden. Auch löst sich diese Modification nicht mehr in Flusssäure, noch in Kalilauge.

Das Silicium ist auch krystallisirt dargestellt. Man gewinnt die Krystalle durch Zusammenschmelzen von Aluminium mit dem dreissigfachen Gewichte Kieselfluornatrium und Ausziehen des gebildeten eisenschwarzen Regulus mit concentrirter Salzsäure, welche das Aluminium löst, zuletzt mit Flusssäure.

Eine andere einfachere Darstellungsmethode des krystallisirten Siliciums ist die, dass man ein Gemenge von 3 Thln. Kieselfluorkalium, 1 Thl. in kleine Stücke geschnittenes Natrium und 1 Thl. granulirtes Zink in einen rothglühenden hessischen Tiegel einträgt und darin noch eine Zeit lang so stark erhitzt, dass das Zink geschmolzen bleibt (nicht so hoch, dass es sich verflüchtigt).

Der das Silicium enthaltende Zinkregulus wird nach dem Erkalten und Zerschlagen des Tiegels herausgenommen, durch Wasser vollständig von der Schlacke befreit und daraus das Zink mit Salzsäure ausgezogen.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene, zurückbleibende Silicium bildet undurchsichtige metallglänzende Krystallblätter von schwarzgrauer Farbe, ähnlich dem Graphit, oder eisengraue, stark glänzende Prismen von 2.5 specif. Gewicht und von beträchtlicher Härte. Es ist ein Leiter der Electricität, in sehr hohen Temperaturen schmelzbar, bleibt beim Glühen an der Luft

unverändert, wird nicht von Salpetersäure, auch nicht von Flusssäure angegriffen, löst sich aber beim Erhitzen mit starker Kalilauge, unter Entbindung von Wasserstoff, zu kieselsaurem Kali, und verbrennt, im Chlorgase erhitzt, zu Chlorsilicium.

Verbindungen des Siliciums.

Das Silicium geht direct mit Sauerstoff und den Haloiden Verbindungen ein, in welchen es als vierwerthiges Element fungirt. Ein dem Kohlenoxyd correspondirendes Siliciumoxyd von der Zusammensetzung: SiO , ist noch nicht dargestellt. Im Uebrigen lassen die Verbindungen des Siliciums manche Aehnlichkeit mit denen des Kohlenstoffs erkennen, jedoch mehr in ihrer Zusammensetzung, als in ihren Eigenschaften. Es correspondiren:

| | | | |
|----------------------------|--|----------------------------|--|
| der Kieselsäure | SiO_2 | die Kohlensäure | CO_2 |
| dem Siliciumwasserstoff . | SiH_4 | der Kohlenwasserstoff . . | CH_4 |
| dem Siliciumchlorid . . . | SiCl_4 | das Kohlenchlorid | CCl_4 |
| dem Siliciumssequichlorid | Si_2Cl_6 | das Kohlensesquichlorid . | C_2Cl_6 |
| dem Siliciumsulfid | SiS_2 | das Kohlensulfid | CS_2 |
| dem Hydrosiliciumchlorid | HSiCl_3 | das Chloroform | HCCl_3 |
| dem Hydrosiliciumjodid . | HSiJ_3 | das Jodoform | HCJ_3 |
| der Siliciumoxalsäure . . | $\begin{cases} \text{SiOOH} \\ \text{SiOOH} \end{cases}$ | die Oxalsäure | $\begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ |

Kieselsäure.

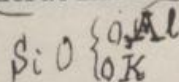
Zusammensetzung: SiO_2 . — Wir kennen die Kieselsäure als Anhydrid und als Kieselsäurehydrat. Beide Verbindungen kommen in der Natur vor, erstere in grösster Verbreitung.

Das Kieselsäureanhydrid findet sich als Bergkrystall in sechsseitigen Säulen krystallisirt, an beiden Enden durch sechsseitige Pyramiden bedacht, farblos und durchsichtig, oft auch gefärbt, bräunlich (Rauchtopas), violett (Amethyst) etc., sodann als Quarz eben so krystallisirt, nur fehlen daran die Säulenflächen des Bergkrystalls. Trümmer von Bergkrystall und Quarz bilden den gewöhnlichen Sand, welcher als lose Krystallkörner oft in grossen Massen sich angehäuft findet, und, durch ein Bindemittel verkittet, mächtige Gebirgsmassen constituirt, den sogenannten Sandstein. Der Quarz bildet ferner einen Gemengtheil verschiedener Gebirgsarten, vor Allem des Granits. — Kieselsäureanhydrid krystallisirt noch in einer anderen, selteneren Form, als Tridymit.

Ausserdem kommt die Kieselsäure in der Natur amorph vor, als Opal, in Verbindung mit wechselnden Mengen von Wasser, welches aus diesen Verbindungen durch Glühen ausgetrieben wird. Aus Gemengen von krystallisirter und amorpher Kieselsäure bestehen folgende Mineralien: Achat, Chalcedon, Chrysopras, Jaspis, Feuerstein, von denen einige schön gefärbt sind und zu Schmucksteinen verarbeitet werden, so der Opal. Achat und Chalcedon, durch ihre Härte ausgezeichnet, sind ein geschätztes Material zur Herstellung von Reibschalen. — Wesentlich aus amorphem Kieselsäurehydrat bestehen der Kieselsinter, welcher sich aus kieselsäurehaltigen Wässern beim Verdunsten absetzt, und damit in Berührung kommende feste Stoffe incrustirt, sodann die Kieselguhr oder Infusorienerde, die anorganischen Reste der Verwesung von Infusorien. Diese Infusorienerde, welche massenhaft an einzelnen Stellen des nördlichen Deutschlands sich abgelagert findet, und mehrfache technische Verwendung (z. B. zur Herstellung des Dynamits) erhalten hat, ist ein äusserst leichtes und lockeres, stäubendes Pulver, meist von gelblicher Farbe.

Auch im Pflanzen- und Thierreich findet sich Kieselsäure; aus ihr besteht wesentlich der glasige Ueberzug des Schilfs, speciell des Schachtelhalms, des spanischen Rohrs, des Strohs u. a. m. Die Asche der Federn mancher Vögel enthält bis zu 40 Procent Kieselsäure.

Im Mineralreich viel verbreiteter, als die Kieselsäure selbst, sind die Verbindungen derselben, welche man „Silikate“ nennt, und woraus der grösste Theil der ganzen festen Erdrinde zusammengesetzt ist. Unter diesen nimmt der Feldspath, die Doppelverbindung von kieselsaurer Thonerde mit kieselsaurem Kali (oder Natron)



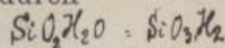
f. r. 501 betr. Alumin

nebst dem daraus hervorgegangenen Thon, der Thonschiefer etc. die erste Stelle ein.

Die Eigenschaften der krystallisirten und amorphen Kieselsäure weichen in manchen Punkten von einander ab. Beide Modificationen sind in Wasser, Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure, auch in Königswasser unlöslich, werden aber von Fluorwasserstoffsäure gelöst, und besitzen äusserlich keineswegs den Charakter einer Säure. Sie sind in unserem gewöhnlichen Essenfeuer beständig, schmelzen aber im Knallgasgebläse zu einem nach dem Erkalten durchsichtigen Glase. Die krystallisirte Kieselsäure ist sehr hart, die amorphe weicher, letztere hat 2·2 specif. Gewicht, jene 2·6; doch geht das specif. Gewicht des Bergkrystalls und Quarzes, wenn sie, fein gepulvert, stark gegläht werden, auf 2·3 herab. Die krystallisirte Kieselsäure wird von wässriger Kali- und Natronlauge auch im Sieden kaum angegriffen, aber durch Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat, wie auch mit den kohlen-sauren Alkalien leicht gelöst, unter Bildung von in Wasser löslichen kiesel-sauren Salzen (Wasserglas). — Die amorphe Kieselsäure wird mehr oder weniger leicht, die Kieselguhr sehr leicht von heissen wässrigen Alkalien in Lösung versetzt.

Wird die concentrirte wässrige Lösung der auf die eine oder andere Weise bereiteten kiesel-sauren Alkalien mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich die durch letztere frei gemachte Kieselsäure als Kiesel-säurehydrat gallertartig aus, und bringt das Ganze so zum Gestehen, dass das Gefäss sich umkehren lässt, ohne dass von der Flüssigkeit etwas ausfliesst. Dieses Kiesel-säurehydrat ist in Wasser, zumal salzsäurehaltigem, löslich, in dem Maasse, dass in einer ziemlich verdünnten Wasserglaslösung Salzsäure keine Fällung bewirkt. Es ist eben dieses Kiesel-säurehydrat in den natürlich vorkommenden Wässern enthalten, welche beim Verdunsten den sogenannten Kiesel-sinter absondern.

In sehr lockerem, fein vertheiltem Zustande und als staubiges Pulver gewinnt man das Kiesel-säurehydrat leicht und rein durch Zersetzen des Fluorsiliciums (s. d. S. 325) mit Wasser.



Wird jene, in Wasser und wässrigen Säuren leicht lösliche Kieselgallerte zur Trockne gebracht und kurze Zeit auf etwa 120° erhitzt, so geht daraus das Wasser fort, und es hinterbleibt eine wasserfreie amorphe Kieselsäure, welche sich nicht mehr in Wasser

oder Salzsäure löst, aber leicht von wässriger Natronlauge oder wässrigem kohlensaurem Natron in der Wärme gelöst wird. Nach stärkerem Erhitzen bis zum Glühen löst sie sich auch nicht mehr in den wässrigen Alkalien, und kann dann nur durch Zusammenschmelzen mit diesen oder deren kohlensauren Salzen in lösliches Wasserglas übergeführt werden.

Wie die beiden Kieselsäuren, so weichen auch die in der Natur vorkommenden Silikate hinsichtlich ihrer Löslichkeit von einander ab. Die an Kieselsäure ärmeren, zumal die wasserhaltigen Silicate, z. B. die Zeolithe, werden in fein gepulvertem Zustande von Salzsäure in Lösung versetzt (aufgeschlossen), die an Kieselsäure reicheren Silikate, z. B. der Feldspath, widerstehen der Einwirkung starker Salzsäure, und können nur durch Behandeln mit Fluorwasserstoffsäure oder, fein gepulvert, durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron (oder Kali) in einem Platintiegel aufgeschlossen werden. Im letzteren Falle entsteht in Wasser lösliches kieselsaures Alkali, und die zuvor mit der Kieselsäure verbunden gewesenen Basen, z. B. Kalk, Thonerde, Eisenoxyd sind nun in kohlensaure Verbindungen oder in, durch Säuren auflösbare Oxyde verwandelt. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser übergossen, darin aufgeweicht und dann nach und nach mit Salzsäure, zuletzt im Ueberschuss, versetzt, so erhält man nach Austreiben der Kohlensäure eine klare Lösung, in welcher bei weniger Wasser Flocken von gallertartigem Kieselsäurehydrat herumschwimmen. Wird die ganze saure Flüssigkeit verdampft, die trockene Masse auf 120° erhitzt, dann noch mit starker Salzsäure befeuchtet, um aus den durch das Erhitzen in unlösliche basische Verbindungen umgewandelten Metallchloriden (z. B. Eisen- oder Aluminiumchlorid) wieder lösliche Chloride herzustellen, und zuletzt mit heissem Wasser ausgezogen, so geht Alles bis auf die Kieselsäure in Lösung. Durch Filtriren getrennt, kann sowohl diese, wie nachher auch die in Lösung gegangene Thonerde, Eisenoxyd, Kalk u. s. w. leicht quantitativ bestimmt werden.

Ein Kieselsäurehydrat von constanter Zusammensetzung ist schwer zu gewinnen. Wird gallertartiges Kieselsäurehydrat im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht, so hat die zurückbleibende, durchscheinende glasige Masse annähernd die

Zusammensetzung: $\text{SiO} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \end{cases}$, also einer zweibasischen Kieselsäure, $\text{Si}_2\text{O}_3\text{H}_2$
 in welcher das zweiwerthige sauerstoffhaltige Radical SiO eben
 so fungirt, wie das zweiwerthige Radical SO_2 in der Schwefelsäure.

Das Hydrat einer vierbasischen Kieselsäure: SiO_4H_4 ist noch
 nicht dargestellt, doch lernen wir aus der Zusammensetzung der
 überaus zahlreichen Silikate nicht nur, dass Salze dieser vier-
 basischen und solche jener zweibasischen Kieselsäure existiren,
 sondern dass in vielen derselben auch (der Diphosphorsäure ähn-
 liche) Dikieselsäuren fungiren.

Zu den Salzen der vierbasischen Kieselsäure darf der Olivin:
 $\text{SiO}_4 \overset{\text{II}}{\text{Mg}}_2$, zu denen der zweibasischen Säure der Wollastonit:
 $\text{SiO}_2 \overset{\text{II}}{\text{Ca}}$ gezählt werden. Eine zweibasische Dikieselsäure fun-
 girt muthmasslich im Petalit: $\text{O} \begin{cases} \text{SiO O Na} \\ \text{SiO O Li} \end{cases}$, eine Doppelsäure,
 nämlich die zweibasische und vierbasische zugleich, im Ser-
 pentin: $\text{SiO} \left. \begin{matrix} \text{SiO} \\ \text{Si} \end{matrix} \right\} \overset{\text{II}}{\text{O}_6 \text{Mg}_3}$.

Auch die, drei Atome Silicium enthaltenden, sogenannten Tri-
 silikate lassen sich als Verbindungen ähnlicher Doppelsäuren auf-
 fassen, so der Feldspath (Orthoklas) als Thonerde-Kali-Verbin-
 dung der zweibasischen Kieselsäure und der Dikieselsäure, wie

folgende Formel ausdrückt: $\text{O} \begin{cases} \text{SiO} \begin{cases} \text{O} \\ \text{O} \end{cases} \\ \text{SiO} \begin{cases} \text{O} \\ \text{O} \end{cases} \\ \text{SiO} \begin{cases} \text{O} \\ \text{O} \end{cases} \end{cases} \text{Al}$, ferner der Prehnit

als Thonerde-Kalk-Verbindung der vierbasischen Kieselsäure und
 der sechsbasischen Dikieselsäure von der hypothetischen Zusam-
 mensetzung: $(\text{O} \begin{cases} \text{Si} \\ \text{Si} \end{cases})^{\text{VI}} \text{O}_6 \text{H}_6$. — Prehnit = $\text{O} \begin{cases} \text{Si} \\ \text{Si} \\ \text{Si} \end{cases} \text{O}_{10} \begin{cases} \text{Al}_2 \\ \text{H} \\ \text{Ca}_2 \end{cases}$.

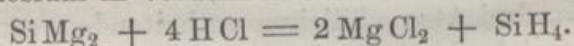
Obige Formeln sind nicht symbolische Ausdrücke feststehender
 Thatsachen, sondern nur ein Versuch, von den sehr mannigfachen
 und complicirten Zusammensetzungsverhältnissen der Silikate eine
 einfache Erklärung zu geben. Nicht die Analysen allein vermögen
 über die Frage nach der chemischen Constitution der Silikate Auf-
 schluss zu liefern, sondern umfangreiche Experimentaluntersuchun-

gen gleicher Art, wie solche zur Erforschung der Constitution chemischer Verbindungen überhaupt erforderlich sind.

Siliciumwasserstoff.

Zusammensetzung: SiH_4 . — Er ist ein farbloses, in Wasser unlösliches, brennbares und leicht entzündliches Gas. Bei gelindem Erhitzen oder nach Verdünnung mit Wasserstoff entzündet er sich an der Luft von selbst, und brennt mit weisser, leuchtender Flamme, welche beim Ausströmen des brennenden Gases aus einer feinen Oeffnung, auf eine tief in dieselbe hineingehaltene Porcellanschale braunes amorphes Silicium absetzt. Unter Ausschluss der Luft schwach geglüht, zersetzt er sich, gleich dem Arsen- und Antimon-Wasserstoff, in amorphes Silicium und Wasserstoff. — Seine Verbrennungsproducte sind Kieselsäure und Wasser.

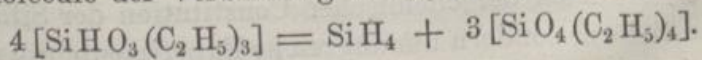
Man erhält den Siliciumwasserstoff durch Eintragen von Siliciummagnesium in verdünnte Salzsäure:



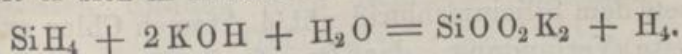
Das Siliciummagnesium wird durch Eintragen einer Mischung von 8 Thln. Chlormagnesium, 7 Thln. Kieselfluornatrium, 2 Thln. Kochsalz und 4 Thln. Natrium in einen rothglühenden hessischen Tiegel dargestellt, den man sofort bedeckt und nach vollendeter Reaction erkalten lässt.

Das Product enthält neben Siliciummagnesium immer noch Magnesium; in Folge dessen ist das mit Salzsäure daraus erzeugte Siliciumwasserstoffgas mit Wasserstoff vermengt. Eben dieser wasserstoffhaltige Siliciumwasserstoff entzündet sich an der Luft von selbst, die reine Verbindung erst bei gelindem Erhitzen.

Das reine Siliciumwasserstoffgas ist durch Behandeln einer organischen Siliciumverbindung von der Zusammensetzung $\text{SiHO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mittelst Natrium gewonnen. Vier Molecüle dieser Verbindung setzen sich unter dem Einfluss des Natriums, welches dabei selbst intakt bleibt, um: in 1 Molecül Siliciumwasserstoff und 3 Molecüle der Verbindung $\text{SiO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_4$:



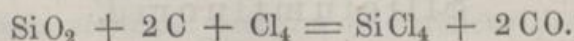
Wie mit Sauerstoff verbrennt der Siliciumwasserstoff auch mit Chlor, und zwar zu Salzsäure und Chlorsilicium. Mit Aetzkali verwandelt er sich in kieselsaures Kali und Wasserstoff:



Siliciumchlorid; Vierfach-Chlorsilicium.

Zusammensetzung: SiCl_4 . — Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 1.5 specif. Gewicht, welche schon bei 59° siedet, an der Luft raucht, und sich mit Wasser in Salzsäure und Kieselsäurehydrat zerlegt.

Das Siliciumchlorid entsteht direct aus Silicium durch Erhitzen im Chlorstrom, oder wenn man Silicium im nascirenden Zustande bei Glühhitze dem Chlor darbietet. Zu diesem Zwecke bereitet man ein inniges Gemenge von fein vertheilter Kieselsäure, fein gepulverter Holzkohle und Weizenmehl, knetet das Gemisch mit Wasser zu einem Teig, und formt daraus kleine Kugeln, welche nach dem Trocknen an der Luft in einem bedeckten Tiegel gegläht werden. Das so gewonnene, sehr innige Gemenge von Kieselsäure und Kohle wird noch warm in eine Porcellanröhre, und mit dieser in einem länglichen Kohlenofen zum starken Glühen gebracht, während man sorgfältig getrocknetes Chlorgas hindurchleitet. Der Process verläuft nach der Gleichung:



Das hintere Ende der Porcellanröhre communicirt luftdicht mit einer durch Kältemischung abgekühlten Uförmigen Röhre, worin sich das Chlorsilicium condensirt, während das Kohlenoxyd nebst freiem Chlor in einen Ventilationskanal entweicht. Diese Röhre hat unten noch einen vertical herabgehenden Ansatz, durch welchen das condensirte Chlorsilicium in ein denselben umschliessendes Gefäß herabfließt.

Die dem Siliciumchlorid entsprechende Bromverbindung: SiBr_4 ist eine farblose, bei 153° siedende, bei -12° krystallinisch er-

starrende Flüssigkeit; das Jodid: SiJ_4 , ein fester krystallisirender, bei 290° siedender Körper.

Neben dem Siliciumchlorid mit 4 Atomen Chlor existirt noch eine zweite Verbindung, das Dreifach-Chlorsilicium: SiCl_3 oder Si_2Cl_6 , welche auf ein Atom Silicium drei Atome Chlor enthält. Es ist eine farblose Flüssigkeit von 1.58 specif. Gewicht, welche bei 146° siedet, bei -4° krystallinisch erstarrt. Man gewinnt das Dreifach-Chlorsilicium durch Erhitzen von Silicium im Dampf von Vierfach-Chlorsilicium, oder durch gelindes Erhitzen des Dreifach-Jodsiliciums mit Quecksilberchlorid, welches letztere dabei in Quecksilberjodid übergeht. Bei 350° zersetzt es sich in Vierfach-Chlorsilicium und Silicium. Diese Zersetzung schreitet fort mit Zunahme der Temperatur, bis dieselbe 800° erreicht. Bei 1000° ist das Dreifach-Chlorsilicium beständig; bei dieser Temperatur erfolgt wieder Vereinigung des Siliciums mit dem Vierfach-Chlorsilicium zu Dreifach-Chlorsilicium. Mit Wasser von 0° zerlegt es sich in Salzsäure und die Verbindung: SiOOH SiOOH .

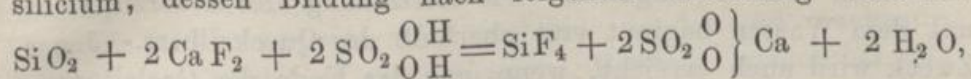
Das entsprechende Dreifach-Jodsilicium: Si_2J_6 , eine feste, krystallisirende Substanz, entsteht aus dem Vierfach-Jodsilicium durch Erhitzen mit fein vertheiltem Silber, welches ersterem unter Bildung von Jodsilber Jod entzieht.

Siliciumfluorid.

Zusammensetzung: SiF_4 . — Es ist ein farbloses, an der Luft rauchendes, erstickend riechendes Gas von 3.6 specif. Gewicht, welches sich mit Wasser unter Abscheidung von Kieselsäurehydrat leicht zersetzt. — Es entsteht durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Kieselsäure bei gleichzeitiger Anwesenheit von Substanzen, welche das dabei erzeugte Wasser sofort binden.

Zur Darstellung desselben übergiesst man ein inniges Gemenge von fein gepulvertem Flussspath und ausgeglühtem Sand, letzteren in grossem Ueberschuss (etwa gleiche Gewichtsmengen) in

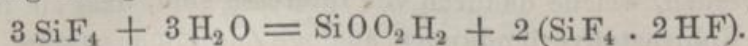
einem starken Glaskolben mit viel Schwefelsäure, so dass beide einen ganz dünnen Brei bilden, und erhitzt. Das Fluorsilicium, dessen Bildung nach folgender Gleichung verläuft:



entweicht, und das zugleich gebildete Wasser bleibt mit der in reichlichem Ueberschuss angewandten Schwefelsäure verbunden. Wenn man bei dieser Darstellung zu wenig Kieselsäure (Sand) anwendet, so wird das Glasgefäß von der Fluorwasserstoffsäure zu stark angegriffen und leicht durchfressen.

Kieselfluorwasserstoffsäure.

Zusammensetzung: $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{HF}$. — Diese zweibasische Säure, welche als Doppelverbindung von Fluorsilicium mit Fluorwasserstoffsäure zu betrachten ist, entsteht durch Zusammentreffen von Fluorsilicium und nascirender Fluorwasserstoffsäure. Jene Bedingung erfüllt sich beim Einleiten von Fluorsiliciumgas in Wasser. Die Zersetzung vollzieht sich im Sinne der Gleichung: $\text{SiF}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2\text{H}_2 + 4\text{HF}$. Das gebildete Kieselsäurehydrat scheidet sich als Gallerte in dem Wasser aus, welches davon nach und nach zu einem dicken Brei wird, die gleichzeitig erzeugte Fluorwasserstoffsäure geht aber nicht als solche in Lösung, sondern verbindet sich im Augenblicke des Entstehens mit Fluorsilicium zu Kieselfluorwasserstoffsäure, welche in Lösung bleibt, und vom Kieselsäurehydrat durch Filtration getrennt wird. Das Endresultat des Processes ist demnach durch folgende Gleichung interpretirt:



Die das Fluorsilicium in das Wasser leitende Glasröhre wird, auch wenn sie ziemlich weit ist, durch das Kieselsäurehydrat leicht verstopft, wodurch das Gefäß explodiren kann. Dieser Uebelstand wird dadurch vermieden, dass man Quecksilber auf den Boden des Gefäßes, in welchem sich die Kieselfluorwasser-

stoffsäure bilden soll, bringt, unter dieses das mit dem Entwicklungskolben communicirende Gasleitungsrohr münden lässt, und dann Wasser eingiesst. Die Zersetzung des Fluorsiliciums mit dem Wasser beginnt erst oberhalb des Quecksilbers. Jener Zweck wird auch erreicht, wenn man das Ende des Gasleitungsrohres durch einen Gummischlauch mit dem Hals eines Trichters verbindet, und diesen umgekehrt in das Wasser eintaucht, so dass das Gas gleich mit einer grossen Oberfläche von Wasser zusammentrifft.

Die durch Filtration von der Kieselsäuregallerte getrennte Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine stark saure, farblose Flüssigkeit. Dieselbe lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur bis zu einem gewissen Grade der Concentration verdampfen. Wird diese Grenze überschritten oder die Flüssigkeit erhitzt, so zerfällt die Verbindung in Fluorwasserstoffsäure und Fluorsilicium, welche beide sich verflüchtigen, weshalb beim Erhitzen der Kieselfluorwasserstoffsäure in einer Platinschale schliesslich nichts hinterbleibt.

Durch Neutralisiren der wässrigen Kieselfluorwasserstoffsäure mit Basen oder kohlen sauren Salzen erhält man neutrale Salze, die Kieselfluormetalle, von der allgemeinen Zusammensetzung: $\text{SiF}_4 \cdot \text{M}_2\text{F}_2$, in welcher Formel M ein Atom eines einwerthigen Metalls bedeutet. Dieselben sind meist in Wasser löslich; schwer löslich sind das Kieselfluorbarium: $\text{SiF}_4 \cdot \text{BaF}_2$, ferner das Kalium- und Natriumsalz. Da die Strontiumverbindung leicht löslich ist, so hat man die Kieselfluorwasserstoffsäure als Mittel zur Trennung von Barium und Strontium benutzt.

Von den Siliciumverbindungen mögen hier noch einige kurz erwähnt werden, welche dadurch von Interesse sind, dass sie mit bekannten Kohlenstoffverbindungen analoge Zusammensetzung haben, welche man der organischen Chemie zuzuzählen pflegt (vgl. S. 317). In Ermangelung passender Namen hat man diese Siliciumverbindungen nach den correspondirenden Kohlenstoffverbindungen benannt, und so die dem Chloroform HCCl_3 entsprechende Siliciumverbindung mit dem Namen: Siliciumchloroform belegt.

Das Hydrosiliciumchlorid (Siliciumchloroform): HSiCl_3 entsteht durch Erhitzen von Silicium in trockenem Salzsäuregas zugleich mit dem, etwas weniger flüchtigen Siliciumchlorid, von welchem es durch fractionirte Destillation getrennt wird. Es ist eine farblose, stark riechende, an der Luft rauchende, entzündbare Flüssigkeit von 1.6 specif. Gewicht, siedet bei 36° , verwandelt sich mit Chlor in Vierfach-Chlorsilicium, wird von Wasser schon bei 0° in Salzsäure und eine Verbindung von der Zusammensetzung: $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_3$ zersetzt, welche dem hypothetischen Ameisensäureanhydrid: $\left. \begin{array}{l} \text{HCO} \\ \text{HCO} \end{array} \right\} \text{O}$ entspricht.

Siliciumformylsäureanhydrid: $\left. \begin{array}{l} \text{HSiO} \\ \text{HSiO} \end{array} \right\} \text{O}$. — Diese Verbindung, auch Leukon genannt, ist ein weisses lockeres Pulver, verbrennt beim Erhitzen an der Luft leicht zu Kieselsäure und Wasser, wird von Natronlauge unter Entwicklung von Wasserstoff zu kieselsaurem Natron gelöst.

Siliciumoxalsäure: $\left. \begin{array}{l} \text{SiOOH} \\ \text{SiOOH} \end{array} \right\}$, kann man die der Oxalsäure $\left. \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \right\}$ entsprechende Verbindung nennen, welche an Stelle der beiden Kohlenstoffatome der Oxalsäure zwei Atome Silicium enthält; sie hat ausserdem keinerlei Aehnlichkeit mit der Oxalsäure, überhaupt nicht die Eigenschaft einer Säure. — Sie entsteht durch Vermischen des Seite 324 besprochenen Dreifach-Chlorsiliciums mit kaltem Wasser, bildet ein weisses Pulver, welches von Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung gelöst wird.

Kohlenstoff.

(Chemisches Zeichen: C. — Atomgewicht: 12.)

Der Kohlenstoff nimmt unter den Elementen eine Sonderstellung ein; obwohl er nur mit wenigen Elementen, dem Sauerstoff