

Eine concentrirte wässrige Lösung des Fluorbors gewinnt man durch Destillation eines zusammengeschmolzenen Gemenges aus gleichen Theilen Flussspath und Borax mit concentrirter Schwefelsäure.

Auch die Volumenverhältnisse dieser Verbindung stimmen mit jenen des Chlorbors überein.

Silicium.

(Kiesel)

Symbol Si. Aeq. 14. Specif. Gewicht 2,490.

Das Silicium kann in zwei allotropischen Modificationen erhalten werden, als krystallisirtes und als amorphes Silicium.

1. Krystallisirtes Silicium. Grössere und kleinere, vollkommen undurchsichtige, metallglänzende, grauschwarze Krystallblätter, sehr ähnlich dem natürlichen und Hohofen-Graphit, oder lange sechsseitige Prismen, die aber nur Aggregate von Tetraëdern und Octaëdern sind, fein zerrieben ein dunkelbraunes Pulver gebend. Die Nadeln des Siliciums sind dunkeleisengrau, im reflectirten Lichte röthlich, und irisirend wie Eisenglanz.

Krystal-
lisirtes
Silicium.

Das Silicium ist härter als Glas, zeigt ein spezifisches Gewicht von 2,49 und ist ein vollkommener Leiter der Elektrizität. Bis zur Weissglühhitze in einem Strom von Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es weder, noch ändert es sein Gewicht und seinen Glanz. In stärkster Weissgluth schmilzt es, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Mit kohlen-saurem Kali zum Glühen erhitzt, zersetzt es unter Feuererscheinung die Kohlen-säure, scheidet daraus Kohle ab und verwandelt sich in Kieselsäure. Es wird von keiner Säure angegriffen, dagegen von einem Gemisch von Salpetersäure und Flusssäure, und beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge vollständig unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst. Auch im geschmolzenen Aluminium und geschmolzenen Zink ist es löslich, und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln beim Erkalten in Krystallen ab. Im Chlorgase gelinde geglüht, verbrennt das krystallisirte Silicium vollständig zu liquidem Chlorsilicium. In feuchtem Chlorgas geglüht, geht es in Kieselsäure über.

2. Amorphes Silicium. Dunkelbraunes, die Finger stark beschmutzendes Pulver. Nichtleiter der Elektrizität, löslich in Flusssäure und beim Erhitzen in atmosphärischer Luft oder im Sauerstoffgase sich leicht entzündend und theilweise zu weisser Kieselsäure verbrennend. — Wird dagegen das amorphe Silicium bei Luftabschluss geglüht, so wird es unlöslich in Flusssäure und verbrennt auch beim stärksten Glühen im Sauerstoffgase nicht mehr. Durch die Hitze des galvanischen Stroms schmilzt es zu einer Kugel, welche Glas ritzt.

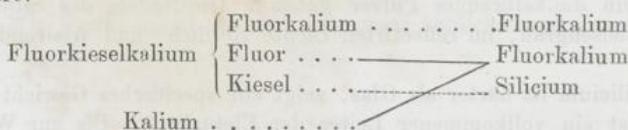
Amorphes
Silicium.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Silicium gehört zu den verbreitetsten Stoffen unserer Erdrinde, doch findet es sich nicht frei, sondern stets an Sauerstoff gebunden als Kieselsäure in allen drei Naturreichen; wir werden dieses Vorkommen der letzteren später ausführlich besprechen.

Darstellung.

Darstellung. Das krystallisirte Silicium erhält man durch Schmelzen eines Gemenges von Aluminium und dem 20 bis 40fachen Gewichte wohl getrockneten Fluorkieselnatriums, oder durch Schmelzen von Aluminium mit Wasserglas und Kryolith in einem hessischen Tiegel (der Kryolith ist ein aus Fluoraluminium und Fluornatrium bestehendes Mineral). Die geschmolzene Masse enthält eine Verbindung von Aluminium und Silicium, und darin in grosser Menge eingeschlossen Krystalle von Silicium; durch Behandlung mit Salz- und Flusssäure zieht man Aluminium und Silicium, durch Salpetersäure etwa vorhandenes Blei (aus dem Zink) aus, — ferner indem man die Dämpfe von Chlorsilicium über glühend geschmolzenes Aluminium leitet; oder endlich und zwar am leichtesten durch Schmelzen eines innigen Gemenges von Fluorkieselkalium, Natrium und Zink. Das amorphe Silicium erhält man durch Einwirkung von Kalium auf Fluorkieselkalium. Die Theorie des Vorganges ist durch nachstehendes Schema erläutert:



Geschichtliches.

Geschichtliches. Das amorphe Silicium wurde zuerst von Berzelius 1823 dargestellt, das krystallisirte von H. Sainte-Claire Deville entdeckt und von ihm und Wöhler näher studirt.

Silicium und Sauerstoff.

Es sind zwei Oxyde des Siliciums genauer gekannt, nämlich:

	Silicium	Sauerstoff
SiO = Siliciumoxyd . . .	14	8
SiO ₂ = Siliciumsäure . . .	14	16

Siliciumoxyd.

Dasselbe ist nur als Hydrat bekannt.

Formel SiO. Aeq. 22. Proc. Zusammensetzung des wasserfreien Siliciumoxyds: Silicium 6,39. Sauerstoff 36,1.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Siliciumoxydhydrat ist ein schneeweisser, leichter, voluminöser, pulverförmiger Körper, der bis auf 300° C. erhitzt werden kann, ohne sein Hydratwasser zu verlieren, stärker erhitzt aber unter Entwicklung von sich entzündendem Wasserstoffgas zu Silicium- oder Kieselsäure verbrennt.

Das Siliciumoxydhydrat ist in Wasser etwas löslich, scheint sich damit aber schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwicklung in Kieselsäure umzusetzen. Von Alkalien und von Ammoniak wird es unter Entwicklung von Wasserstoff zu kieselsaurem Kali gelöst, von Säuren aber, mit Ausnahme der Flusssäure, wird es nicht angegriffen. In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es mit glänzender Feuererscheinung zu Kieselsäure.

Das Siliciumoxydhydrat ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel, indem es grosse Neigung besitzt, anderen Oxyden den Sauerstoff zu entziehen und sich in Kieselsäure zu verwandeln. So reducirt es Gold, Silber, Palladium aus ihren Auflösungen, Selen aus seleniger Säure, Tellur aus telluriger und Schwefel aus schwefeliger Säure.

Vorkommen. Das Siliciumoxyd ist bisher in der Natur noch nicht aufgefunden, doch hat man es in neuester Zeit im Rückstand von der Auflösung des Roheisens in Salzsäure nachgewiesen, wobei es sich aus dem im Roheisen enthaltenen Siliciumeisen bildet.

Darstellung. Man erhält das Siliciumoxydhydrat durch Zersetzung des Siliciumchlorürs mit Wasser, welche nach folgender Formelgleichung vor sich geht:



Stellt man eine kleine Schale mit Siliciumchlorür über eine Wasserflasche und überdeckt beide mit einer Glocke, so ist das Chlorür nach kurzer Zeit verschwunden und die Wasserflasche mit einer dicken Rinde von Oxyd bedeckt.

Der gefundene Wassergehalt des Siliciumoxydhydrats lässt sich nicht auf eine einfache Formel beziehen.

Siliciumsäure.

Syn. Kieselsäure. Kieselerde. Formel SiO_2 . Aeq. 30. Proc. Zusammensetzung: Silicium 46,66; Sauerstoff 53,34. Specif. Gewicht des Bergkrystals 2,6 (Wasser = 1).

Die Kieselsäure stellt sich in zwei allotropischen Modificationen dar, als krystallisirte und als amorphe Kieselsäure.

1. Krystallisirte Kieselsäure. Die reinste krystallisirte Kieselsäure ist das unter dem Namen Bergkrystall bekannte Mineral. Der Bergkrystall stellt gewöhnlich farblose, vollkommen durchsichtige, grosse, dem rhomboëdrischen Systeme angehörige Krystalle dar, deren Hauptform, ein reguläres sechsseitiges Prisma, durch eine sechsseitige Pyramide zugespitzt ist. Der Bergkrystall besitzt eine bedeutende Härte, ritzt Glas, schmilzt auch in den höchsten Temperaturen unserer Oefen nicht, wohl aber im Knallgasgebläse, und ist überhaupt eine im hohen Grade unveränderliche Substanz. Er wird von allen anderen Lösungsmitteln, mit Ausnahme der Flusssäure, nicht angegriffen, von letzterer

aber ziemlich lebhaft. Auch caustische Alkalien wirken bei sehr hoher Temperatur darauf ein.

Amorphe
Kieselsäure.
Opal.

2. Amorphe Kieselsäure. Diese Modification findet sich im Mineralreiche als Opal, ein derbes, glasartiges, halbdurchsichtiges oder durchscheinendes Mineral von Glasglanz und sehr verschiedener Farbe. Die künstlich bereitete amorphe Kieselsäure stellt ein weisses, sehr leichtes, sich rauh anfühlendes und zwischen den Zähnen knirschesendes Pulver dar, welches durch Glühen eine grosse Härte erlangt. In chemischer Beziehung unterscheidet sich die amorphe Kieselsäure von der krystallisirten dadurch, dass erstere von wässrigen Lösungen der kaustischen Alkalien aufgelöst wird, während dies bei der krystallisirten nicht der Fall ist.

Beide Modificationen der Kieselsäure schmelzen im Knallgasgebläse zu durchsichtigen Gläsern und sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben.

Kieselsäure-
hydrat.

Kieselsäurehydrat. Die Kieselsäure ist eine wirkliche Säure und verbindet sich mit Basen zu den kieselsauren Salzen, von denen die kieselsauren Alkalien allein in Wasser löslich sind. Versetzt man die concentrirte wässrige Auflösung eines kieselsauren Alkalis mit Salzsäure oder einer anderen Säure, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer Gallerte. Diese Gallerte ist Kieselsäurehydrat, welches als solches in Wasser, in Säuren und in Alkalien in reichlicher Menge löslich ist, aber beim Trocknen sein Hydratwasser vollständig verliert und sich in amorphe Kieselsäure verwandelt. Auch durch Zersetzung von Siliciumfluorid mit Wasser erhält man gallertige Kieselsäure, d. h. Kieselsäurehydrat. Aus der Löslichkeit des Kieselsäurehydrats in Wasser erklärt sich vielleicht das Gelöstsein der Kieselsäure in Quell- und Mineralwässern, in den heissen Quellen auf Island, und die allmähliche Abscheidung aus diesen in der Form des Kieselsinters.

Lösliche
Kiesel-
erde.

Man kann das Kieselsäurehydrat in reiner wässriger Lösung als lösliche Kiesel-erde gewinnen. Setzt man zu einem Ueberschuss von verdünnter Salzsäure eine Lösung von kieselsaurem Natron, so entsteht kein Niederschlag, und das Kieselsäurehydrat bleibt gelöst. Diese Lösung enthält aber ausserdem noch Salzsäure und Chlornatrium. Bringt man dieselbe in ein Gefäss, dessen Boden aus einer Scheidewand von vegetabilischem Pergament (Pergamentpapier) besteht, und senkt dieses Gefäss so weit in ein grösseres mit destillirtem Wasser gefülltes, dass die Flüssigkeit in beiden Gefässen in gleichem Niveau steht, so geht allmählich alle Salzsäure und alles Chlornatrium durch die Scheidewand, die Kieselsäure bleibt aber in Wasser gelöst zurück. Die Salzsäure und das Chlornatrium haben demnach ein bedeutendes Diffusionsvermögen durch Pergamentpapier, die Kiesel-erde aber so gut wie keines. Auf ähnliche Weise lassen sich zahlreiche andere Trennungswirkungen hervorrufen, und es zeigt sich als allgemeine Regel, dass gewisse, namentlich aber krystallisirbare Stoffe ein grosses, amorphe, gallertige dagegen ein geringes Diffusionsvermögen besitzen. Man hat erstere daher Krystalloid- und

letztere Colloidsubstanzen, den Vorgang der Trennung aber Dialyse genannt. Den Diffusionsvorgang bezeichnet man mit dem Namen Osmose. Dieses von Graham ermittelte merkwürdige Verhalten der verschiedenen Stoffe ist praktischer Verwerthung vielfach fähig; so können wir z. B. durch Dialyse Arsenik oder Alkaloide (Strychnin) von beigemengten organischen Substanzen (Colloidsubstanzen) trennen, und davon bei forensisch-chemischen Expertisen Nutzen ziehen u. a. m.

Die wässrige Lösung des Kieselsäurehydrats röthet Lackmus deutlich, ist geschmacklos, klar und farblos, und gelatinirt nach einiger Zeit von selbst. Noch rascher erfolgt die Ausscheidung durch Erhitzen der Lösung an der Luft, oder durch Zusatz von Kohlensäure oder kohlen-sauren Salzen. Einmal ausgeschieden, ist das Kieselerdehydrat in Wasser nicht mehr löslich. Zur Trockne abgedampft hinterlässt die Lösung eine glasige in Wasser unlösliche Masse.

Die Kieselsäure ist eine sehr schwache Säure, ihrer Feuerbeständigkeit wegen aber treibt sie in hoher Temperatur viele sonst stärkere Säuren aus ihren Verbindungen aus, und zersetzt in sehr hohen Hitzegraden selbst schwefelsaure Salze.

Die Salze der Kieselsäure sind einbasisch und kommen in der Natur im Mineralreiche in Gestalt der sogenannten Silicate sehr häufig vor. In diesen Silicaten scheint die Kieselsäure auf verschiedene Weise gebunden zu sein, indem nämlich viele dieser Silicate auch durch die stärksten Säuren bei Kochhitze nicht zersetzt werden, während aus anderen beim Kochen mit Säuren die Kieselsäure leicht als Kieselgallerte abgeschieden wird. Die Zerlegung eines Silicats durch Säuren oder Alkalien, wobei die Kieselsäure entweder abgeschieden wird oder sich mit dem Alkali verbindet, ist eine Operation, die man Aufschliessen nennt.

Von Fluorwasserstoffsäure werden alle Silicate zerlegt, indem sich Silico-Fluorwasserstoff und Wasser bildet. Es beruht hierauf das Aetzen des Glases durch Flusssäure.

Vorkommen. Die Kieselsäure gehört zu den verbreitetsten Körpern auf der Erde, und findet sich besonders im Mineralreiche in zahlreichen Mineralien und Gebirgsarten. Alle Gesteine, in denen der Kalk nicht den Hauptbestandtheil ausmacht, bestehen zum grössten Theile aus Kieselsäure oder aus Silicaten. Krystallisirte Kieselsäure findet sich mehr oder weniger rein als Bergkrystall, Quarz, Quarzsand, Sandstein, Amethyst, in den Kieselsteinen, — die amorphe im Jaspis, Feuerstein, Chalcedon, Achat, Opal, Kiesel-sinter und Kiesel-guhr. Mineralien und Gebirgsarten, welche aus Silicaten bestehen, sind u. a. Feldspath, Hornblende, Augit, Granat, Granit und Thonschiefer. Die Kieselsäure ist ferner ein Bestandtheil aller Mineralquellen und besonders des Wassers vulkanischer Gegenden; so findet sie sich in den heissen Quellen des Reikums und im kochenden Geiser auf Island, an deren Ausflussöffnungen sich beträchtliche Incrustationen von Kieselsäure: Kiesel-sinter, bilden. Erwähnenswerth ist ferner

Silicate; sie gehören zu den verbreitetsten Mineralien.

Vorkommen.

Im Mineralreiche bildet sie zahlreiche Mineralien.

Im Pflanzenreiche findet sie sich in grösserer Menge in den Halmen der Cerealien und gewisser Equisetaceen.

Im Thierreiche besonders in Infusorienpanzern und den Vogelfedern.

ihr Vorkommen als Hüttenproduct in den Spalten des Gestells und den Eisensauen der Hohöfen. Diese Kieselsäure stellt seidenglänzende Fasern dar, die in concentrischen Lagen um einen Mittelpunkt gruppiert sind. — Auch im Pflanzenreiche ist die Kieselsäure sehr verbreitet, indem die Asche wohl aller Pflanzen geringe Mengen von Kieselsäure enthält. In erheblicher Menge findet sich die Kieselsäure in den Halmen der grösseren Gräser, in den Halmen der Cerealien, im Schachtelhalme, Bambusrohr, in der glänzenden Rinde des sogenannten spanischen Rohrs und in gewissen Equisetaceen, so *Equisetum hiemale* und *arvense*. Wegen des grossen Kieselsäuregehaltes der Asche dieser Pflanzen (über die Hälfte des Gewichts der Asche von *Equisetum* besteht aus Kieselsäure) wird dieselbe häufig zum Schleifen und Poliren benutzt. Im Thierreiche tritt zwar die Kieselsäure mehr zurück, doch findet sie sich auch hier in erheblicher Menge als Bestandtheil des Panzers gewisser Infusorien; das Residuum der Verwesung dieser Thiere ist der Kieselguhr oder die Infusorienerde, wie sie z. B. bei Berlin und bei Oberohe in der Lüneburger Heide vorkommt. Die Lüneburger Infusorienerde enthält 87 Proc. Kieselsäure. In den höheren Thierclassen findet sich die Kieselsäure vorzüglich in den Vogelfedern, in welchen sie bei den körnerfressenden Vögeln oft an 40 Proc. der Asche der Federn ausmacht, ausserdem auch in den Haaren der Thiere und des Menschen. Auch in den übrigen Geweben und im Blute der Thiere ist Kieselsäure nachgewiesen, jedoch nur in äusserst geringen Spuren.

Darstellung.

Darstellung. Chemisch reine Kieselsäure im amorphen Zustande erhält man, indem man eine Auflösung von kieselsaurem Kali oder Natron mit Salzsäure versetzt, wobei sich die Kieselsäure als Hydrat abscheidet. Man verdunstet zur Trockne und nimmt den Rückstand mit kochendem Wasser auf; es bleibt amorphe Kieselsäure zurück, die gewaschen, getrocknet und geglüht wird. Auch durch Zersetzung von Siliciumfluorid mit Wasser kann die Kieselsäure erhalten werden. Wie man die lösliche erhält, wurde bereits weiter oben beschrieben.

Silicium und Wasserstoff.

Siliciumwasserstoffgas.

Zusammensetzung und Formel noch nicht festgestellt.

Eigenschaften.

Es ist ein selbstentzündliches Gas.

Eigenschaften. Farbloses Gas, welches sich an der Luft von selbst entzündet und mit weisser Flamme unter Auftreten eines weissen Rauches verbrennt. Mit Sauerstoffgas gemengt, explodirt es unter Feuererscheinung. Lässt man das Siliciumwasserstoffgas aus der Mündung einer Glasröhre herausbrennen und hält in die Flamme eine Schale von weissem Porzellan, so bilden sich auf letzterer braune Flecken von amorphem Silicium. Die durch Verbrennung des Siliciumwasserstoffgases gebildete

Kieselsäure bildet, wie beim Phosphorwasserstoff, schöne ringförmige Nebel. Durch eine Röhre geleitet, die an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, setzt es einen spiegelnden Anflug von amorphem Silicium in der Röhre ab. In Wasser und Salzwasser ist das Siliciumwasserstoffgas unlöslich, und von verdünnter Schwefel- und Salzsäure wird es nicht verändert. Durch Aetzkali wird es unter Vermehrung seines Volumens zersetzt, und im Chlorgase entzündet es sich.

Bildung und Darstellung. Das Siliciumwasserstoffgas bildet sich bei der elektrolytischen Zerlegung des Chlorkaliums, Chlornatriums, Chlorammoniums, Eisen- und Manganchlorürs, und des Chloraluminiums bei Anwendung von siliciumhaltigem Aluminium als positiver Pol, wobei sich das Aluminium rasch auflöst und sich von seiner Oberfläche Gasblasen erheben, welche ein Gemenge von Wasserstoff- und Siliciumwasserstoffgas sind. Auch bei der Auflösung von siliciumhaltigem Aluminium in verdünnter Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich neben viel Wasserstoff auch etwas Siliciumwasserstoff, reichlich aber, wenn man die bei der Darstellung von Magnesium nach Deville's Verfahren erhaltene Schlacke mit Salzsäure behandelt. Ist die Salzsäure so weit verdünnt, dass sie das Aluminium nur wenig angreift, so entsteht unter Mitwirkung des Stromes sogleich eine Entwicklung von Wasserstoff- und Siliciumwasserstoffgas. Eine andere Methode seiner Darstellung und namentlich seiner Reindarstellung im grösseren Maassstabe fehlt noch.

Bildung
und Dar-
stellung.

Silicium und Stickstoff.

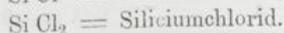
So wie das Bor verbindet sich auch das Silicium in hoher Temperatur direct mit dem Stickstoff der Atmosphäre.

Das Stickstoffsilicium stellt eine lockere, faserige, weisse bis bläuliche dem Bergkork ähnliche Masse dar, welche mit Kalihydrat geschmolzen, reichlich Ammoniak entwickelt. Mit Wasserdampf und Kohlensäure geglüht, zerfällt es in kohlen-saures Ammoniak und amorphe Kieselerde. Das Stickstoffsilicium zersetzt übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich das Wasser, und fängt in feuchtem Zustande bald an, nach Ammoniak zu riechen. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Stickstoff-
silicium.

Silicium und Salzbildner.

Das Silicium vereinigt sich mit den Salzbildnern zu Verbindungen, die den Oxyden proportional zusammengesetzt zu sein scheinen. So bildet es mit Chlor:



Mit Brom und Jod bildet es analoge Verbindungen, und wahrscheinlich auch mit Fluor.

Siliciumchlorür.

Ist nur in Verbindung mit Salzsäure, als Siliciumchlorür-Chlorwasserstoff:
 $3 \text{ SiCl} + 4 \text{ HCl}$ bekannt.

Eigen-
 schaften.

Farbloses, sehr leichtes, bewegliches Liquidum von heftigem Geruch, an der Luft stark rauchend und Alles mit einem weissen Hauche belegend. Es siedet bei 42° C. , und hat ein specifisches Gewicht von 1,65.

Sein Dampf, sehr leicht entzündlich, verbrennt mit grünlicher Flamme zu Kieselsäure und Salzsäure. Durch ein glühendes Rohr geleitet, wird es in amorphes Silicium, in Siliciumchlorid und Chlorwasserstoff umgesetzt. Von Wasser wird es momentan unter starker Erhitzung in Chlorwasserstoffsäure und Siliciumoxydhydrat zersetzt.

Das Siliciumchlorür bildet sich, wenn man krystallisirtes Silicium in einem Strome von Chlorwasserstoffgas nicht ganz bis zum Glühen erhitzt.

Die reine Verbindung ist wahrscheinlich nach der Formel $\text{SiCl} + \text{HCl}$ zusammengesetzt.

Siliciumchlorid.

Formel SiCl_2 . Aeq. 85. Proc. Zusammensetzung: Silicium 16,47; Chlor 83,53. Specif. Gewicht 1,52 (Wasser = 1), des Dampfes, 5,939 (Atmosph. Luft = 1).

Eigen-
 schaften.

Das Siliciumchlorid stellt ein sehr dünnflüssiges, farbloses Fluidum dar, welches an der Luft saure, weisse Dämpfe ausstösst und bei 59° C. siedet.

In Berührung mit Wasser zersetzt es sich in Chlorwasserstoff und Kieselsäure: $\text{SiCl}_2 + 2 \text{ HO} = 2 \text{ HCl} + \text{SiO}_2$. Man erhält das Siliciumchlorid durch Erhitzen von Silicium in einem Strome von Chlorgas, oder indem man ein Gemenge von Kieselsäure und Kohle im Chlorgasstromen glüht.

Volumen-
 verhältnisse.

Volumenverhältnisse. Die Dampfdichte des Chlorsiliciums wurde = 5,939 gefunden. Hieraus ergibt sich, dass ein Volumen Siliciumchlorid enthält:

$\frac{1}{2}$ Vol. Siliciumdampf	1,059
2 „ Chlorgas	4,880
<hr/>	
1 Vol. Siliciumchlorid	5,939

Wenn aber Siliciumchlorid SiCl_2 ist, so enthält ein Aequivalent Siliciumchlorid:

1 Aeq. Si = 1 Vol.	2,118	
2 „ Cl = 4 „	9,760	
<hr/>		
1 Aeq. $\text{SiCl}_2 = 2 \text{ Vol.}$	$\frac{11,878}{2}$	= 5,939

Das Aequivalentvolumen des Siliciumchlorids wäre sonach 2 Vol., jenes des Siliciums 1 Vol.

Die Bromverbindungen des Siliciums sind denen des Chlors sehr ähnlich; das Siliciumjodür aber ist ein fester, dunkelrother, schmelzbarer Körper, der an der Luft stark raucht und durch Verdunsten seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff in dunkelrothen Krystallen erhalten wird. Es ist nur in Verbindung mit Jodwasserstoff bekannt.

Siliciumfluorid.

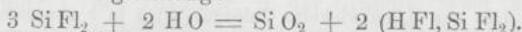
Formel Si Fl_2 . Aeq. 52. Proc. Zusammensetzung: Silicium 26,92; Fluor 73,08. Specif. Gewicht 3,57 (Atmosph. Luft = 1).

Das Siliciumfluorid ist ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft dicke weisse Dämpfe ausstossendes Gas, welches durch starken Druck liquid erhalten werden kann. Eigen-schaften.

Mit Wasser zersetzt es sich sogleich; die Zersetzung ist eigenthümlicher Art; es scheidet sich nämlich gallertige Kieselsäure aus, und es bleibt eine eigenthümliche Säure gelöst. Der Analogie mit dem Siliciumchlorid nach müsste Si Fl_2 und 2 H O , 2 H Fl und Si O_2 geben, in Wirklichkeit aber tritt bei der Zersetzung ein Theil unzersetzten Fluorsiliciums an den durch die Zersetzung gebildeten Fluorwasserstoff und bildet damit die

Kieselfluorwasserstoffsäure: H Fl , Si Fl_2 .

Diese Säure, zweckmässiger vielleicht Silicofluorwasserstoff genannt, ist demnach eine Doppelverbindung, entstanden aus der chemischen Vereinigung von 1 Aeq. Siliciumfluorid mit 1 Aeq. Fluorwasserstoff, und ihre Bildung bei der Zersetzung des Siliciumfluorids durch Wasser erfolgt nach der Formelgleichung: Kieselfluorwasserstoff.



Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine stark saure Flüssigkeit, beim Erhitzen sich vollständig verflüchtigend, welche mit Basen eine eigenthümliche Classe von Salzen bildet, indem der Wasserstoff durch eine äquivalente Menge Metall ersetzt wird. So ist das Kieselfluorkalium: K Fl , Si F_2 und seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Das die Formel Si F_2 ergebende Aequivalentvolumen des Siliciumfluorids ist = 2 Volumina, denn die Dampfdichte 3,57 führt auf dieses Verhältniss:

1 Aeq. Silicium = 1 Vol.	2,118
2 " Fluor = 4 "	5,022
1 Aeq. Si Fl_2 = 2 Vol.	$\frac{7,140}{2} = 3,57$

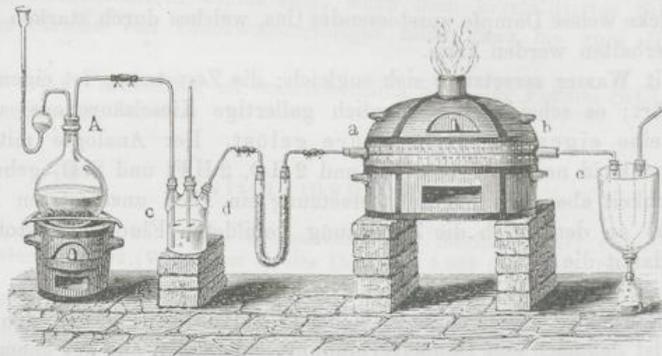
Darstellung des Siliciumfluorids. Das Siliciumfluorid erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von Fluorcalcium und Kiesel- Darstellung des Siliciumfluorids.

säure mit concentrirter Schwefelsäure. Statt der Kieselsäure kann auch Glaspulver genommen werden. Glas ist nämlich ein Silicat. Das Gas muss über Quecksilber aufgefangen werden. Der Vorgang wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt: $\text{Si O}_2 + 2 \text{Ca Fl} + 2 \text{SO}_3 = 2 (\text{Ca O, SO}_3) + \text{Si Fl}_2$.

Chemische Technik und Experimente.

Zur Darstellung des Siliciumchlorids dient der in Fig. 126 abgebildete Apparat. Man mischt die Kieselsäure mit ihrem gleichen Gewichte Kienruss recht innig, und fügt so viel Oel zu, dass das Ganze einen festen Teig bildet, den man

Fig. 126.



zu Kugeln formt. Man rollt diese Kugeln in Kohlenstaub, glüht sie im verschlossenen Tiegel, und bringt sie hierauf in das quer durch einen Ofen gesteckte Porzellanrohr *ab*. Das aus *A* entwickelte Chlorgas wird in *c* gewaschen, und in *d* getrocknet, und streicht über das im Porzellanrohr zum Glühen erhitzte Gemenge. Das Ableitungsrohr *e* führt die Dämpfe des Siliciumchlorids in ein U-förmiges Glasrohr, welches in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz steht, und an seinem unteren Theile einen Schnabel besitzt, der in die trockne Flasche mündet, worin man das Chlorsilicium aufsammeln will. Von aufgelöstem überschüssigem Chlorgas befreit man das Chlorsilicium durch Schütteln mit etwas Quecksilber. Bei der Rectification geht es dann vollkommen rein über.

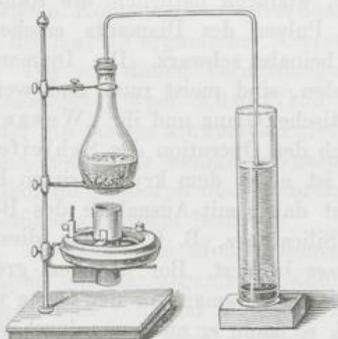
Zur Darstellung von Fluorsilicium erhitzt man gleiche Theile Flussspath und Glaspulver mit 6 bis 8 Thln. concentrirter Schwefelsäure, und leitet das sich entwickelnde Gas über Quecksilber. Der dazu dienende Apparat ist ein gewöhnlicher Gasentwicklungsapparat, bestehend aus einem Kolben und einer Leitungsröhre, welche aber beide vor dem Versuch sorgfältig getrocknet sein müssen, da bei Gegenwart von Feuchtigkeit das Fluorsilicium sich zersetzt.

Um diese Zersetzung zu zeigen, benutzt man den Apparat Fig. 127.

Man entwickelt das Fluorsilicium auf die gewöhnliche Weise und bringt das Ende der vollkommen trocknen Leitungsröhre in eine in dem Cylinder *B* befindliche den Boden desselben etwa $\frac{1}{2}$ Zoll bedeckende Quecksilberschicht; erst wenn die Leitungsröhre in das Quecksilber taucht, füllt man den Cylinder mit Wasser. — Würde man die Mündung der Glasröhre unmittelbar unter Wasser bringen, so

würde das Innere derselben davon benetzt, und die Ausscheidung der Kieselgal-

Fig. 127.



lerte ginge schon in der Glasröhre selbst vor sich, und würde leicht eine Verstopfung derselben herbeiführen. Aus demselben Grunde darf man auch die Leitungsröhre nicht durch das Wasser in die Quecksilberschicht tauchen, sondern man gießt das Wasser erst auf das Quecksilber, wenn das Ende der Röhre sich unter dem Quecksilber befindet.

Jede Gasblase tritt sonach zuerst in das Quecksilber und gelangt von da in das Wasser, wo sogleich die Zersetzung und die Ausscheidung der Kieselsäure stattfindet. Dieser Versuch erläutert die gallertige Ausscheidung der Kieselsäure in sehr prägnanter Weise. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit ist verdünnte Kieselfluorwasserstoffsäure.

K o h l e n s t o f f .

Symbol C. Aeq. 6. Specif. Gewicht: des Diamants 3,52, des Graphits 2,09 — 1,8.

Der Kohlenstoff bietet in ähnlicher, aber noch ausgesprochenerer Weise wie der Phosphor und andere Elemente ein Beispiel der Allotropie dar, und die allotropischen Modificationen dieses Elementes sind derart verschieden in ihren Eigenschaften, dass nur die absolute Identität der Verbindungen, welche sie eingehen, dazu berechtigt, in ihnen ein und dasselbe Element mehr oder weniger rein anzunehmen. Reiner Kohlenstoff sind: 1. der Diamant, 2. der Graphit. Aber auch die sogenannte organische Kohle, das Residuum der Verbrennung organischer Körper bei beschränktem Luftzutritt, besteht im Wesentlichen aus Kohlenstoff.

Allotropie
des Kohlenstoffs.

1. Diamant. Der Diamant ist vollkommen reiner krystallisirter Kohlenstoff. Derselbe bildet meist farblose und durchsichtige, wohl ausgebildete Krystalle, deren Grundform ein reguläres Octaëder ist. Die gewöhnlichste Form ist aber eine abgeleitete, nämlich ein Triakis-octaëder. Die Krystalle des Diamants sind sehr vollkommen spaltbar in der Richtung der Kernflächen, besitzen einen sehr lebhaften Glanz und ein sehr beträchtliches Lichtbrechungsvermögen, daher das dem Diamant bekanntlich zukommende ausgezeichnete Farbenspiel. Der Diamant kommt zuweilen auch in gefärbten Krystallen vor, deren Farbe vom Gelben bis ins Dunkelbraune ziehen kann. Auch blaue, grüne und rosenrothe Diamanten werden, obgleich sehr selten, gefunden. Es ist nicht entschieden, wodurch diese verschiedenen Färbungen bedingt werden; doch scheinen sie von sehr geringen Mengen bei-

Diamant.