

Da wir aber nicht wissen, ob die 5,5 Gewichtstheile Bor wirklich $\frac{1}{2}$ Volumen repräsentiren, so ist natürlich der ganze Calcul nur ein hypothetischer.

Bor und
Brom.

Mit Brom bildet das Bor eine ganz ähnliche und proportional zusammengesetzte Verbindung: Br_3B .

Bor und Fluor.

Bor und
Fluor.

Die bisher bekannte Verbindung dieser beiden Elemente ist dem Chlorbor proportional zusammengesetzt.

Fluorbor.



Aequivalentgewichtsformel.



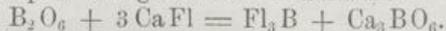
Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht = 68. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) 34. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 2,36, gefunden 2,37. Proc. Zusammensetzung: Bor 16,2; Fluor 83,8.

Eigenschaf-
ten und Dar-
stellung.

Eigenschaften und Darstellung. Farbloses Gas von ersticken- dem Geruch und stark saurem Geschmack, an der Luft dicke weisse Dämpfe ausstossend, welche davon herrühren, dass das Fluorbor mit grosser Begierde aus der Luft Wasser anzieht. Wasser löst sein 700- bis 800faches Volumen Fluorborgas auf. Die verdünnte Lösung des Gases in Wasser zersetzt sich in Borsäure und eine besondere Säure: in die Borfluorwasserstoffsäure, welche wenig gekannt, wahrscheinlich aber der Kieselfluorwasserstoffsäure analog ist.

Das Fluorborgas erhält man durch sehr starkes Erhitzen eines Gemenges von Flussspath und geschmolzener Borsäure:



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

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

Silicium.

(Kiesel.)

Symbol Si. Aequivalentgewicht (wenn Kieselerde SiO_2) = 14, (wenn Kieselerde SiO_3) = 21. Atomgewicht (wenn Kieselerde SiO_2) Si = 28. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) hypothetisch = 28. Molekulargewicht Si Si hypothetisch = 56. Specif. Gewicht (Wasser = 1) 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 dunkel eisengrau, im reflectirten Lichte röthlich und irisirend wie Eisenglanz.

Krystal-
lisirtes
Silicium.

Das krystallisirte Silicium ist härter als Glas, zeigt ein specif. 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 Kalium zum Glühen erhitzt, zersetzt es unter Feuererscheinung die Kohlensäure, 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 Natron-lauge 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.

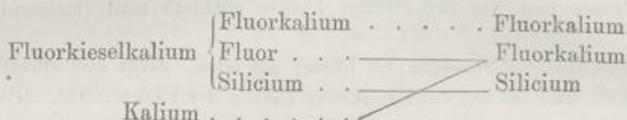
Vorkommen. Das Silicium gehört zu den verbreitetsten Stoffen unserer Erdrinde, doch findet es sich nicht frei, sondern stets an Sauerstoff gebunden als Kieselsäure in allen drei Naturreichen; wir werden dieses Vorkommen der letzteren später ausführlich besprechen.

Vorkom-
men.

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

Darstellung.

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

Doch herrscht über die Formeln dieser Oxyde eine ähnliche Unsicherheit wie über jene der Borsäure. Während dieselben oben zu SiO und SiO₂ angenommen sind, geben einige Chemiker der Siliciumsäure die Formel SiO₃, wo dann das Aequivalent des Siliciums = 21 wird und auch die Formel des Siliciumoxyds geändert werden muss. Wir geben den Aequivalentformeln SiO und SiO₂ (Si = 14), ohne dadurch die Frage für endgültig entschieden zu halten, den Vorzug, weil dadurch für alle Siliciumverbindungen, die wir in den folgenden Zeilen betrachten, die Formelausdrücke viel einfacher und übersichtlicher sich gestalten.

Siliciumoxyd.

SiO	SiO
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Dasselbe ist nur im wasserhaltigen Zustande bekannt.

Aequivalentgewicht = 22. Molekulargewicht = 44. Proc. Zusammensetzung des wasserfreien Siliciumoxyds: Silicium 36,37, Sauerstoff 63,63.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Siliciumoxyd im wasserhaltigen Zustande (Hydrat) ist ein schneeweisser, leichter, voluminöser, pulverförmiger Körper, der bis auf 300° C. erhitzt werden kann, ohne Wasser 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 kieselurem Kalium 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. Vorkommen.

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



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.

Neuere Untersuchungen haben die Existenz weiterer wasserhaltiger Siliciumoxyde ergeben, von denen zwei als Silicon und Leucon bezeichnet wurden. Für die wasserfreien Oxyde hat man die Formeln Si_2O (Silicon), SiO (Leucon) und SiO_2 vorgeschlagen, wo dann die Kieselerde SiO_3 würde. Allein alle diese Formeln beruhen auf mehr oder weniger hypothetischen Unterstellungen und sind als definitiv festgestellt nicht zu erachten. Weitere Oxyde des Siliciums.

Silicon entsteht bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Siliciumcalcium bei Abschluss des Lichtes als ein gelber Körper, der beim Erhitzen in Kieselerde und Siliciumwasserstoff zerfällt, welcher letzterer sich weiter in Wasserstoff und amorphes Silicium zerlegt. Silicon.

Leucon. Am Lichte entfärbt sich das Silicon unter Entwicklung von Wasserstoffgas und verwandelt sich in einen weissen, in seinem Verhalten dem Silicon ähnlichen Körper: Leucon; derselbe liefert beim Erhitzen dieselben Producte wie ersteres. Leucon.

Beide lösen sich in Alkalien unter Wasserstoffentwicklung zu kieselurem Salzen auf und wirken reducirend.

Siliciumsäure.

Syn. Kieselsäure. Kieselsäureanhydrid. Kieselerde.



Aequivalentgewichtsformel.

Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 30. Molekulargewicht = 60. Proc. Zusammensetzung: Silicium 46,66; Sauerstoff 53,34. Specif. Gewicht des Bergkrystals 2,6 (Wasser = 1).

Das Kieselsäureanhydrid stellt sich in zwei allotropischen Modificationen dar, als krystallisirte und als amorphe Kieselerde.

Krystallisirte Kieselerde, Bergkrystall.

1. Krystallisirte Kieselerde. Die reinste krystallisirte Kieselerde 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 kaustische 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 anführendes und zwischen den Zähnen knirschendes Pulver dar, welches durch Glühen eine grosse Härte erlangt. In chemischer Beziehung unterscheidet sich die amorphe Kieselsäure von der krystallisirten dadurch, dass erstere von wässerigen 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.

Kieselsäurehydrat.

Kieselsäurehydrat. Versetzt man die concentrirte wässerige Auflösung eines kieselsauren Alkalis mit Salzsäure oder einer anderen Säure, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer Gallerte. Diese Gallerte ist die eigentliche Kieselsäure oder das Kieselsäurehydrat, welches als solches in Wasser, in Säuren und in Alkalien in reichlicher Menge löslich ist, aber beim Trocknen Wasser 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. Man hat der gallertigen Kieselsäure die Formeln H_2SiO_4 oder $H_4Si_2O_8$ gegeben, welche aber hypothetischer Natur sind.

Man kann das Kieselsäurehydrat in reiner wässriger Lösung als lösliche Kieselerde gewinnen. Setzt man zu einem Ueberschuss von verdünnter Salzsäure eine Lösung von kieselsaurem Natrium, 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 Kieselerde 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 selbst als Anhydrid in hoher Temperatur viele sonst stärkere Säuren aus ihren Verbindungen aus und zersetzt in sehr hohen Hitzegraden selbst schwefelsaure Salze.

Die Salze der Kieselsäure 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 Zer-

Lösliche
Kieselerde.

Dialyse.

Silicate; sie
gehören zu
den verbreit-
testen Mi-
nerallen.

legung 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, Kieselstein und Kieselguhr. 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 vulcanischer Gegenden; so findet sie sich in den heissen Quellen des Reikums und im kochenden Geisir auf Island, an deren Ausflussöffnungen sich beträchtliche Incrustationen von Kieselsäure: Kieselstein, bilden. Erwähnenswerth ist ferner 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.

Chemisch reine Kieselsäure im amorphen Zustande erhält man, indem man eine Auflösung von kieselsaurem Kalium oder

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.

Natrium 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 gegläht wird. Auch durch Zersetzung von Siliciumfluorid mit Wasser kann Kieselsäure erhalten werden. Wie man die lösliche erhält, wurde bereits weiter oben beschrieben.

Silicium und Wasserstoff.

Siliciumwasserstoffgas.

Zusammensetzung und Formel noch nicht festgestellt.

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 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; im Chlorgase entzündet es sich.

Eigenschaften.

Es ist ein selbstentzündliches Gas.

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 positivem Pole, 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 Darstellung.

Silicium und Stickstoff.

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

Stickstoff-
silicium.

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 kohlensaures Ammonium 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.

Silicium und Salzbildner.

Das Silicium vereinigt sich mit den Salzbildnern zu Verbindungen, die den Oxyden proportional zusammengesetzt zu sein scheinen.

Genau gekannt ist aber nur eine: das Siliciumchlorid.

Siliciumchlorid.

Syn. Chlorkiesel.



Äquivalentgewichtsformel.

Atomistische Molekularformel.

Äquivalentgewicht = 85. Molekulargewicht = 170. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) 85. Specif. Gewicht des Dampfes (atmosphärische Luft = 1) berechnet: 5,8905; gefunden 5,939. Specif. Gewicht des liquiden 1,52 (Wasser = 1). Proc. Zusammensetzung Silicium 16,47; Chlor 83,53.

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: $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{SiO}_2$. Man erhält das Siliciumchlorid durch Erhitzen von Silicium in einem Strome von Chlorgas, oder indem man ein Gemenge von Kieselsäure und Kohle im Chlorgasstrom glüht.

Volumetri-
sche Zusam-
mensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Das Volumgewicht des Siliciumchlorids ist 85. Darin sind enthalten: 14 Gewichtstheile Silicium und 71 Gewichtstheile Chlor; diese letzteren aber entsprechen 2 Volumina Chlorgas ($2 \times 35,5 = 71$). In dem normalen Productvolumen = 2 Vol. sind demnach 4 Vol. Chlorgas = 142 Gewichtstheilen Chlor, mit 28 Gewicht-

theilen Siliciumdampf vereinigt. Supponiren wir diese Gewichtszahl entsprechen einem Volum Siliciumdampf, so hätten wir folgendes Verhältniss:

$\frac{1}{2}$ Vol. Siliciumdampf 14 Gewthle.
2 „ Chlorgas 71 „

1 Vol. Siliciumchlorid 85 Gewthle.

Oder:
1 Vol. Siliciumdampf 28 Gewthle.
4 „ Chlorgas 142 „
2 Vol. Siliciumchlorid 170 Gewthle.

Siliciumchlorür. Wenn man krystallisirtes Silicium in einem Strome von Chlorwasserstoffgas nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, so bildet sich eine Chlorverbindung des Siliciums, welche chlorärmer ist als das Chlorid und ein farbloses, sehr leicht bewegliches Liquidum von heftigem Geruch, an der Luft stark rauchend und Alles mit einem weissen Hauche belegend darstellt. Sein Siedepunkt ist annähernd 42, aber nicht constant, sein specifisches Gewicht (Wasser = 1) 1,65. Sein Dampf, sehr leicht entzündlich, verbrennt mit grünlicher Flamme zu Kieselerde 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 Chlorwasserstoff und Siliciumoxyd umgesetzt. Ueber die Formel dieses wahrscheinlich nicht reinen Körpers herrscht grosse Unsicherheit. Man hat die Formel SiCl , HCl vorgeschlagen, wonach er eine Verbindung von Siliciumchlorür mit Chlorwasserstoff wäre, da aber Natrium nicht zersetzend auf die Flüssigkeit wirkt, so kann das zweite Aequivalent Chlor darin nicht wohl als Chlorwasserstoff enthalten sein.

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.

Syn. Fluorkiesel. Fluorsilicium.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

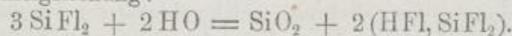
Aequivalentgewicht = 52. Molekulargewicht = 104. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) 52. Specif. Gewicht (atmosphärische Luft = 1) berechnet 3,603; gefunden 3,57. Proc. Zusammensetzung: Silicium 26,92; Fluor 73,08.

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

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 SiFl_2 und 2HO , 2HFl und SiO_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: HFl, SiFl_2 .

Kieselfluorwasserstoff. 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:



Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine stark saure Flüssigkeit, beim Erhitzen sich vollständig verflüchtigend, welche mit Basen eine eigenthümliche Classe von Salzen bildet, indem ihr Wasserstoff durch eine äquivalente Menge Metall ersetzt wird. So ist das Kieselfluorkalium: KFl, SiFl_2 und seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Volumenverhältnisse. Volumetrische Zusammensetzung. Das Volumgewicht des Siliciumfluorids ist = 52. 1 Vol. Siliciumfluorid enthält demnach nach der Analogie des Siliciumchlorids:

1/2 Vol. Siliciumdampf	14 Gewthle.
2 „ Fluor	38 „
1 Vol. Siliciumfluorid	52 Gewthle.

Und in 2 Vol sind demnach enthalten:

1 Vol. Siliciumdampf	28 Gewthle.
4 „ Fluorgas	76 „
2 Vol. Fluorsilicium	104 Gewthle.

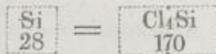
Die (hypothetische) volumetrische Zusammensetzung des Chlor- und Fluorsiliciums versinnlichen nachstehende graphische Darstellungen:

Chlorsilicium

Fluorsilicium



+



=



+



=



4 Vol. + 1 Vol. = 2 Vol.

4 Vol. + 1 Vol. = 2 Vol.

wobei die punktirten Quadrate nach A. W. Hofmann's Vorgang andeuten sollen, dass diese räumlichen Grössen hypothetisch sind.

Darstellung. Das Siliciumfluorid erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von Fluorcalcium und Kieselsäure 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: $+ \text{SiO}_2 + 2 \text{Ca Fl} + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 = \text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{Si Fl}_2 + 2\text{HO}$.

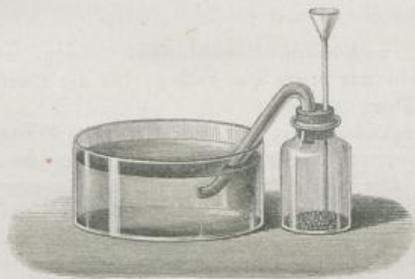
Darstellung
des Silicium-
fluorids.

Chemische Technik und Experimente.

Um die Selbstentzündlichkeit des Siliciumwasserstoffgases zu zeigen, genügt es, die Silicium-Magnesium enthaltende Schlacke, welche man bei der Darstellung des Magnesiums nach Deville's Verfahren erhält (s. weiter unten), in einem offenen Glase in mässig starke Salzsäure zu werfen. Steht eine grössere Menge der Schlacke

Selbstent-
zündung
des Silicium-
wasserstoffs

Fig. 137.



zu Gebote, so kann man das Gas unter Wasser austreten lassen, ähnlich wie Phosphorwasserstoffgas, wo dann jede Gasblase, wenn sie mit der Luft in Berührung kommt, mit grossem Glanze verbrennt. Einen hierzu geeigneten Apparat versinnlicht Fig. 137.

Man bringt die gröblich gepulverte Schlacke in das kleine Fläschchen und verschliesst selbes luftdicht durch einen doppelt durchbohrten Kork, oder eine doppelt tubulirte Cautchoukkappe. Die eine Bohrung nimmt eine bis nahezu auf den Boden

reichende Trichterröhre, die andere eine dicht unter dem Kork endigende weite Gasleitungsröhre auf, welche, wie die Abbildung verdeutlicht, in eine mit Wasser gefüllte Schale mündet. Man füllt nun das ganze Fläschchen sammt Gasleitungsröhre mit luftfreiem (ausgekochtem) Wasser und giesst durch die Trichterröhre in kleinen Portionen concentrirte Salzsäure ein. Die Gasentwicklung beginnt sogleich. Es ist dahin zu sehen, dass durch das Eingiessen der Salzsäure keine Luft mit eindringt, was gefährliche Explosionen veranlassen könnte.

Es ist zweckmässig, zur Entwicklung des Gases nur die schwarzen, mit kleinen metallischen Blättchen durchsetzten Stücke der Schlacke zu verwenden und dieselben nur gröblich zu zerstoßen. Zu feines Pulver bewirkt die Bildung von zu viel Schlamm. (Wöhler.)

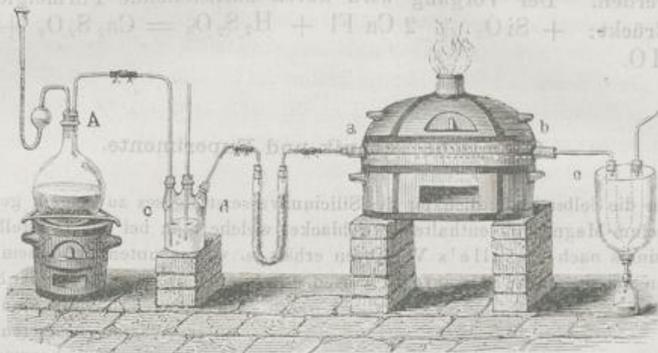
Zur Darstellung des Siliciumchlorids dient der in Fig. 138 (a. f. S.) abgebildete Apparat.

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 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, in *d* getrocknet und streicht über das im Porzellanrohr zum Glühen erhitzte Gemenge. Das

Darstellung
des Silicium-
chlorids,

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 trockene Flasche mündet, worin man das

Fig. 138.



Chlorsilicium auf sammeln will. Von aufgelöstem überschüssigen Chlorgas befreit man das Chlorsilicium durch Schütteln mit etwas Quecksilber. Bei der Rectification geht es dann vollkommen rein über.

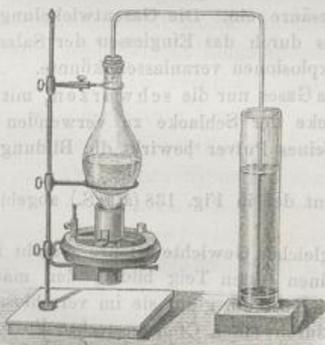
des Fluorsiliciums.

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.

Zersetzung desselben durch Wasser.

Um diese Zersetzung zu zeigen, benutzt man den Apparat Fig. 139. Man entwickelt das Fluorsilicium auf die gewöhnliche Weise und bringt das Ende der vollkommen trockenen Leitungsröhre in eine in dem Cylinder befindliche, den Boden desselben etwa 1/2 Zoll hoch bedeckende Quecksilberschicht; erst wenn die Leitungsröhre in das Quecksilber taucht, füllt man den Cylinder mit Wasser.

Fig. 139.



Würde man die Mündung der Glasröhre unmittelbar unter Wasser bringen, so würde das Innere derselben davon benetzt, die Ausscheidung der Kieselsäure 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 Ansehung der Kieselsäure in sehr prägnanter Weise. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit ist verdünnte Kieselfluorwasserstoffsäure.

Kohlenstoff.

Symbol C. Aequivalentgewicht = 6. Atomgewicht $\text{C} = 12$. Volumgewicht (specif. Gew. des Dampfes, Wasserstoff = 1) 12 (hypothetisch). Molekulargewicht $\text{CC} = 24$ (hypothetisch). Specif. Gew. des Dampfes (atmosph. Luft = 1) 0,8316 (hypothetisch). Specif. Gewicht: des Diamants 3,52; des Graphits 2,09 — 1,8.

Der Kohlenstoff bietet in ähnlicher, aber noch ausgesprochenerer Weise als 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.

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 beigemengter färbender Verunreinigungen herzurühren. Eine Eigenthümlichkeit der Diamantkrystalle ist es ferner, dass die Flächen derselben nicht eben, sondern meist etwas convex sind, wodurch natürlich die Kanten gleichfalls gekrümmt erscheinen. Das Pulver des Diamants erscheint dunkelgrau, in sehr feinem Zustande beinahe schwarz. Die Diamante, so wie sie in der Natur gefunden werden, sind meist rauh und wenig ansehnlich und es kommt ihr charakteristischer Glanz und ihr „Wasser“, d. h. ihr Farbenspiel, gewöhnlich erst nach der Operation des Schleifens zur vollen Anschauung. Der Diamant ist nächst dem krystallisirten Bor von allen Körpern der härteste und ritzt daher mit Ausnahme des Bors alle übrigen, so namentlich auch die Silicate, z. B. Glas; aus diesem Grunde wird er zum Schneiden des Glases benutzt. Bor dagegen greift beim Reiben den Diamant selbst an. Da der

Allotropie
des Kohlen-
stoffs.

Diamant.

Der Dia-
mant ist
der härteste
aller Körper.