

## Verbindungen des Siliciums mit andern Elementen.

---

Die wichtigste Verbindung des Siliciums ist die mit *Sauerstoff* zu Kieselsäure (Kieselerde). Die Kieselsäure ist der verbreitetste Körper in dem Mineralreich: sie kommt nicht nur in freiem Zustand in sehr grossen Massen vor (Bergkrystall, Quarz, Sandstein u. s. f.), sondern tritt auch in der grossen Mehrzahl der in der Natur sich findenden unorganischen Verbindungen als Säure auf. Eine Menge von Mineralien sind als einfache kieselsaure Salze, oder als Doppelsalze zu betrachten, aus zwei kieselsauren Salzen zusammengesetzt. Eines der interessantesten dieser Doppelsalze ist der Feldspath, dessen gewöhnliche Species aus kiesel-saurer Alaunerde und kieselsaurem Kali oder Natron bestehen. Die nicht-metallischen Körper, mit welchen es bis jetzt gelang, das Silicium zu verbinden, sind: Fluor, Chlor, Schwefel, Wasserstoff und Kohle. Die interessanteste dieser Verbindungen ist das *Fluorsilicium*, ein gasförmiger Körper, der sich bildet, wenn Flusssäure (Fluorwasserstoffsäure) mit Kieselerde oder einer kieselerdehaltigen Verbindung in Berührung kommt, wobei sich das Fluor mit dem Silicium zu Fluorsilicium, und der Wasserstoff der Flusssäure mit dem Sauerstoff der Kieselsäure zu Wasser verbindet. — Diese Verbindung des Fluors mit dem Silicium ist auch desswegen sehr wichtig, weil sich aus derselben das Silicium selbst isolirt darstellen lässt, wenn man Kalium in Fluorsiliciumgas erhitzt: es bildet sich Fluorkalium, Fluorsiliciumkalium und Siliciumkalium. Die beiden ersten Verbindungen lösen sich im Wasser, als Salze, auf; das Siliciumkalium wird durch Wasser in Wasserstoffsilicium und Kali, welches sich auflöst, zersetzt; das Wasserstoffsilicium lässt in der Hitze den Wasserstoff fahren und wird zu reinem Silicium. — Kohle, welche in der Glühhitze den meisten oxydirten Körpern den Sauerstoff entzieht,



vermag nicht die Kieselsäure zu zersetzen. — Da die Kieselerde ein Bestandtheil aller irdenen und gläsernen Gefässe ist, so hat man ohne Zweifel aus diesem Grunde das Fluor noch nicht in isolirtem Zustand darstellen können, weil es sich sogleich mit dem Silicium der Kieselerde verbinden müsste; metallene Gefässe können ebensowenig gebraucht werden, weil auch diese sich mit dem Fluor verbinden würden.

Die Verbindungen des Siliciums mit Fluor, Chlor und Schwefel werden sämmtlich durch Wasser zersetzt, so dass der Wasserstoff desselben diese letzteren Körper säuert, der Sauerstoff aber das Silicium in Kieselsäure verwandelt. — Die so ausgeschiedene Kieselsäure ist in ziemlich grosser, bisweilen in sehr bedeutender Menge in Wasser löslich; dieses ist besonders bei der Kieselsäure der Fall, die sich aus Chlor- und Schwefel-Silicium durch Zusatz von Wasser ausscheidet. Kieselsäure, die einmal feste Form angenommen hat, ist im Wasser unauflöslich.

Die Verbindung des Siliciums mit *Wasserstoff* ist von geringem Interesse und wenig von dem reinen Silicium verschieden. Durch starkes Glühen in einem verschlossenen Gefäss wird der Wasserstoff ausgetrieben.

Das Silicium verbindet sich mit mehreren Metallen, besonders dann, wenn es in dem Augenblick, wo es aus Kieselsäure ausgeschieden wird, mit denselben in Berührung kommt.

*Darstellung des Siliciums und der wichtigeren Silicium-Verbindungen.*

1) *Darstellung des Siliciums.* Von dieser war schon die Rede, und sie wird später ausführlicher angegeben werden.

2) Die Verbindung des Siliciums mit *Sauerstoff*, die *Kieselsäure* oder *Kieselerde*, stellt die Natur im Bergkrystall und Quarz in einem Zustand von fast absoluter Reinheit dar. Um diese Säure ganz vollkommen rein, oder in einem Zustand grosser Lockerheit zu erhalten, wird irgend ein kie-



selsäurehaltendes Mineral, am besten Quarz selbst, fein gepulvert, und 1 Th. davon mit 4 Theilen kohlen-saurem Kali gemengt und geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird in Wasser gelöst, Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt, abgedampft, der trockene Rückstand mit etwas salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, ausgewaschen und geglüht. — Die Kieselsäure treibt die Kohlensäure aus einem Theil des kohlen-sauren Kalis aus, es bildet sich kieselsaures Kali, in welchem der Sauerstoff der Säure das Doppelte ist von dem des Kalis; dieses kieselsaure Kali nun löst sich nebst dem überschüssigen kohlen-sauren Kali in Wasser vollkommen auf, und diese Auflösung zeigt folgendes merkwürdige Verhalten. Wird sie mit einer gewissen Menge von Wasser verdünnt, und dann erst mit Salzsäure übersättigt, so bleibt sie vollkommen klar, die Kieselsäure wird nicht ausgeschieden; wird sie dagegen nicht mit Wasser verdünnt, sondern sogleich mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich die Kieselsäure gallertartig aus, und löst sich jetzt auch nicht auf, wenn man eine viel grössere Menge von Wasser zusetzt, als erfordert worden war, um ihre Fällung durch Salzsäure zu verhindern. Wird die salzsaure Auflösung der Kieselsäure abgedampft, so scheidet sich diese zuerst als eine durchsichtige Gallerte aus, die sich beim völligen Eintrocknen in ein weisses Pulver verwandelt, welches die Kieselsäure in einem Zustand enthält, in welchem sie in Wasser und in wässrigen Säuren (mit Ausnahme der Flusssäure) gänzlich unauflöslich ist.

Die Kieselsäure ist ein weisses, geschmakloses, geruchloses, rauh sich anfühlendes Pulver von 2.66 specif. Gew., ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, schmilzt bei einer sehr hohen Temperatur zu einer klaren Glasperle. Im Wasser ist sie nur unter gewissen Umständen auflöslich.

Die Kieselsäure kommt in den Mineralien in einem Zustand von mehr oder weniger inniger Verbindung vor. Ei-



nige in der Natur vorkommende kiesel-saure Verbindungen werden, selbst wenn man sie mit Salzsäure oder Schwefelsäure kocht, nicht zersetzt; andere werden auf diese Weise allmählig zersetzt, wobei die Kieselsäure als ein rauh sich anführendes Pulver ausgeschieden wird; noch andere, namentlich die in vulkanischen Gebirgsarten, Basalt, Mandelstein u. s. f. vorkommenden wasserhaltigen kiesel-sauren Verbindungen, die der grossen Familie des Zeoliths angehören, wie Natrolith, Apophyllit u. s. f., enthalten die Kieselsäure in so loser Verbindung, dass stärkere Säuren, wie Salzsäure, die Kieselsäure aus ihnen schon in der Kälte, oder mit Beihülfe einer sehr mässigen Wärme, in gallertartigem Zustand ausscheiden.

3) *Fluorsilicium*. Wird Flussspath (Fluorcalcium) mit gleichen Theilen Vitriolöl gelinde erwärmt, so bildet sich schwefelsaurer Kalk und Fluorwasserstoffsäure, welche überdestillirt. Man nimmt diese Destillation in bleiernen, oder noch besser in Platinretorten vor, und bewahrt die wässrige Fluorwasserstoffsäure, welche man dadurch erhält, dass man den fluorwasserstoffsäuren Dampf in mit Eis gemengtes Wasser treten lässt, in Gefässen von Platin oder Gold auf, da sie alle kieselerdehaltige Substanzen, wie Glas, Porzellan u. s. f. angreift. Wird der Flusspath mit einer kieselerdehaltigen Substanz, z. B. Glaspulver, gemengt, so entwickelt Schwefelsäure nicht mehr Flusssäure, sondern Fluorsiliciumgas, indem der Wasserstoff der Flusssäure mit dem Sauerstoff der Kieselerde zu Wasser, und das Fluor mit dem Silicium zu Fluorsiliciumgas in Verbindung tritt. — Zur Darstellung des Fluorsiliciums kann man ein gläsernes Gefäss gebrauchen, weil diese Verbindung das Glas nicht angreift. In einem solchen erwärmt man gelinde ein Gemeng von 1 Th. fein geriebenem Flusspath und 1 Th. grob gestossenem Glas mit 6 Th. Vitriolöl; das sich entwickelnde Gas wird über Quecksilber in getrockneten Gläsern aufgefangen. — Es ist farblos, von 3.574 specif. Gewicht, von stechendem,



erstickendem Geruch, ähnlich dem des salzsauren Gases, raucht sehr stark an feuchter Luft, ist nicht brennbar, unterhält nicht das Brennen, konnte bis jetzt nicht zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet werden. Sehr merkwürdig ist das Verhalten des Fluorsiliciums zu Wasser. Lässt man Fluorsiliciumgas in Wasser treten, so zersetzt sich  $\frac{1}{3}$  desselben durch das Wasser in Fluorwasserstoffsäure und in Kieselsäure, welche sich ausscheidet;  $\frac{2}{3}$  Fluorsilicium bleiben unzersetzt, und bilden mit der entstandenen Fluorwasserstoffsäure eine Verbindung, die man *Siliciumfluorwasserstoffsäure*, *Kieselfluorwasserstoffsäure* genannt hat. — Man kann sich auch vorstellen (vergl. S. 101 ff.), dass sich die ganze Menge des Fluorsiliciums durch das Wasser in Fluorwasserstoffsäure und Kieselsäure verwandle, dass aber  $\frac{1}{3}$  der gebildeten Kieselsäure sich ausscheide, und die übrigen  $\frac{2}{3}$  mit der ganzen Menge der Fluorwasserstoffsäure ein saures Salz, in welchem die Kieselsäure die Rolle der Basis spielt, *saure flusssaure Kieselerde* bilde. — Die sich ausscheidende Kieselsäure würde bald die Glasröhre, durch welche das Fluorsiliciumgas in Wasser geleitet wird, verstopfen; man bringt daher auf den Boden des Gefäßes etwas Quecksilber, in welches man jene Röhre hineinführt, und übergießt dieses jetzt erst mit Wasser: so muss jede Blase des Gases vorher durch Quecksilber hindurchgehen, ehe sie mit dem Wasser in Berührung kommt. Die ausgeschiedene Kieselsäure wird von der sauren Flüssigkeit durch reine Leinwand geschieden; man presst die zurückbleibende Kieselsäure aus, wäscht sie aber nicht aus, weil sie in diesem Zustand ziemlich löslich im Wasser ist. Diese saure flusssaure Kieselsäure ist in vielen Beziehungen eine sehr wichtige Verbindung. Sie kann ohne Wasser nicht bestehen; versucht man sie durch Abdampfen zu concentriren, so entweicht zuerst Fluorsiliciumgas und es bleibt Flusssäure zurück, die nachher auch verdampft. Verdampft man die saure flusssaure Kieselerde mit der Kieselerde, wel-



che sich bei ihrer Bildung ausgeschieden hatte, so tritt das Fluor der freien Flusssäure mit dem Silicium der ausgeschiedenen Kieselerde wieder in Verbindung, und Alles verdampft als Fluorsiliciumgas und als Wasser. Wird das flusssäure Fluorsilicium (saure flusssäure Kieselerde) auf Glas verdampft, so entweicht zuerst Fluorsiliciumgas, und die freie Flusssäure bildet mit der Kieselerde des Glases Fluorsilicium und Wasser, welche nun ebenfalls entweichen. Das Glas wird daher, wenn es mit saurer flusssäurer Kieselerde erwärmt wird, angegriffen, während es bei gewöhnlicher Temperatur von derselben nicht im Geringsten angegriffen wird.

Wird die Flusssäure des flusssäuren Fluorsiliciums genau mit einer Basis, z. B. einem in Wasser gelösten Alkali, gesättigt, so erhält man eine Verbindung eines Fluormetalls mit Fluorsilicium. Aus dem Gesagten folgt, dass das Fluor des Fluormetalls zu dem Fluor des Fluorsiliciums der Menge nach sich wie 1:2 verhalten muss, denn da sich bei der Zersetzung des Fluorsiliciums durch Wasser  $\frac{1}{3}$  des Siliciums als Kieselsäure ausscheidet, so muss das nicht zersetzte Fluorsilicium der sauren flusssäuren Kieselsäure zweimal so viel Fluor enthalten, als die freie Flusssäure derselben. Ueberschüssiges Alkali, oder überhaupt die meisten Salzbasen, welche im Ueberschuss zu saurer flusssäurer Kieselerde zugesetzt werden, bilden mit der Flusssäure ein flusssäures Salz und fällen alle Kieselerde. Da das Fluorsiliciumkalium (welches man erhält, wenn man zu saurer flusssäurer Kieselsäure reines oder kohlen-saures Kali hinzufügt) sehr schwerlöslich im Wasser ist, so kann man, wie schon gezeigt wurde, die saure flusssäure Kieselsäure zur Isolirung gewisser Säuren, z. B. der Chlorsäure, aus ihren Verbindungen mit Kali anwenden. — In der Glühhitze werden die Fluorsiliciummetalle zersetzt, Fluorsilicium entweicht und Fluormetall bleibt zurück. Besonders interessant werden aber diese Verbindungen, namentlich das Fluorsiliciumkali-



um und Fluorsiliciumnatrium dadurch, dass sie ein so bequemes Mittel an die Hand geben, das Silicium isolirt zu erhalten. Wenn man nemlich eine dieser Verbindungen mit Kalium erhitzt, so wird das Fluorsilicium derselben in Fluorkalium und in Silicium zersetzt, welches letztere beim Auswaschen der Masse mit kaltem Wasser, welches das Fluorkalium und das unzersetzte Fluorsiliciumkalium auflöst, zurückbleibt. Man mengt z. B. 1 Th. Fluorsiliciumkalium mit  $\frac{8}{10}$  bis  $\frac{9}{10}$  Th. Kalium in einem an einem Ende zugeblasenen Glasrohr, indem man dieses gelinde erwärmt, bis das Kalium schmilzt, und nun mit einem Eisendraht umrührt. Die über einer Weingeistlampe erhitzte Masse fängt im Innern schon stark zu glühen an, wenn das Glas noch nicht roth glüht, indem sich das Kalium mit dem Fluor des Fluorsiliciums, und das freiwerdende Silicium ebenfalls mit einem Theil Kalium verbindet. Würde man die Masse mit warmem Wasser auswaschen, so würde die Neigung des gebildeten Kalis, mit Kieselsäure sich zu verbinden, das ausgeschiedene Silicium bestimmen, sich durch Wasserzersetzung zu Kieselsäure zu oxydiren.

Einige Eigenschaften des Siliciums sind schon oben (S. 32.) angeführt worden. Folgende merkwürdige Verhältnisse verdienen nachträglich erwähnt zu werden. *Geglühtes* Silicium lässt sich selbst in Sauerstoffgas nicht entzünden. Weder durch chlorsaures Kali, welches auf glühendes Silicium gestreut wird, noch durch Salpeter, welcher damit gemengt und zum gelinden Glühen erhitzt wird, lässt sich das Silicium oxydiren. Dagegen wird das Silicium zu Kieselsäure oxydirt, wenn man es mit trockenem kohlensaurem Kali oder Natron mengt, und das Gemenge erhitzt: es verbrennt dabei, und zwar schon bei einer weit unter der Glühhitze liegenden Temperatur, unter Entwicklung von Kohlenoxydgas und Ausscheidung von Kohle zu Kieselsäure, die sich mit dem Alkali verbindet. Silicium mit Salpeter gemengt, ver-



brennt erst bei voller Weissglühhitze auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure. Sowohl geglühtes als ungeglühtes Silicium wird von Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser selbst beim Kochen nicht aufgelöst oder oxydirt; wässrige Flussssäure dagegen, so wie concentrirtes wässriges Kali lösen das ungeglühte (nicht das zuvor geglühte) Silicium in der Wärme, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, auf. Von einem Gemenge von Flussssäure und Salpetersäure dagegen wird auch das geglühte Silicium sehr leicht, unter Entwicklung von Stickoxydgas, aufgelöst.

4) Die Verbindungen des Siliciums mit *Chlor* und *Schwefel* werden unmittelbar dargestellt, indem man Silicium in Chlorgas oder Schwefeldampf erhitzt. Das Silicium entzündet sich, in Chlorgas erhitzt, und brennt fort, bis es ganz verschwunden ist. Der Chlorsiliciumdampf verdichtet sich zu einer sehr dünnen, bei Ueberschuss von Chlor gelbgefärbten, sehr flüchtigen, erstickend riechenden, Lacmus röthenden tropfbaren Flüssigkeit. — Die Verbindung des Siliciums mit Schwefel wird erhalten, wenn man Silicium in Schwefeldampf glüht, oder Schwefeldampf durch weissglühendes Silicium leitet. Die Verbindung ist weiss, erdig, oder bei überschüssigem Silicium dunkelgrau; sie verbrennt, an der Luft erhitzt, langsam zu schwefliger Säure und Kieselsäure. In feuchter Luft zersetzt sie sich in Schwefelwasserstoff und Kieselsäure, und die aus derselben durch Wasser sich ausscheidende Kieselsäure zeigt eine besonders grosse Auflöslichkeit in Wasser.