

Bei der Einwirkung von Aethyloxyd-Natron auf Jodoform bildeten sich außer Jodmethylen auch etwas Ameisensäure und eine flüchtige fette Säure, die Valeriansäure zu sein schien.

Ueber das Siliciumwasserstoffgas ;

von *F. Wöhler*.

Ungeachtet vielfältiger Versuche war es bis jetzt nicht gelungen, das Siliciumwasserstoffgas auf rein chemischem Wege hervorzubringen. Zwar hatte es sich gezeigt, daß es sich bei der Auflösung des siliciumhaltigen Aluminiums *) und des siliciumhaltigen Mangans **) in Salzsäure bildet, aber nur in so kleiner Menge, daß das Wasserstoffgas, dem es beigemischt ist, nicht selbstentzündlich wird. Der Zufall hat nun auf den Weg geführt, auf dem es so leicht wie Phosphorwasserstoffgas darstellbar ist, so leicht, daß seine merkwürdigen Eigenschaften in der Vorlesung gezeigt werden können. Es war Herr Martius, Sohn meines berühmten Freundes in München, welcher im hiesigen Laboratorium zuerst die Beobachtung machte, daß eine Schlacke, die bei der Darstellung von Magnesium nach Deville's Verfahren erhalten war, die Eigenschaft hatte, mit Salzsäure ein selbstentzündliches Gas zu entwickeln. Dieses Gas konnte in diesem Falle nur Siliciumwasserstoffgas sein, entstanden ohne Zweifel aus siliciumhaltigem Magnesium. Die zahlreichen

*) Diese Annalen CIII, 224.

**) Diese Annalen CVI, 56.

Versuche, die wir nun gemeinschaftlich hierüber vornahmen, haben diese Annahme vollkommen bestätigt.

Das Material zur Entwicklung des Gases bereitet man auf folgende Weise : 40 Grm. geschmolzenes Chlormagnesium, 35 Grm. scharf getrocknetes Fluorkieselnatrium und 10 Grm. geschmolzenes Chlornatrium werden in einer heißen Reibschale fein gerieben, innig gemischt, in ein erwärmtes verschleißbares Glas geschüttet und dann 20 Grm. Natrium, rasch in möglichst kleine Stücke zerschnitten, hinzugegeben und mit dem Pulver durch Schütteln gemengt. Zugleich hat man einen hessischen Tiegel zum vollen Glühen gebracht, in welchen dann jenes Gemenge auf einmal eingeschüttet wird. Nachdem man ihn bedeckt hat, verstärkt man etwas das Feuer, worauf sich dann die bald eintretende Reaction durch wiederholtes prassendes Geräusch zu erkennen giebt. Sobald es aufgehört hat und auch keine Natriumflamme mehr unter dem Deckel hervorbrennt, nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, läßt ihn erkalten und zerschlägt ihn.

Er enthält eine geschmolzene grauschwarze Masse, die mit metallglänzenden, dunkel eisenschwarzen Blättchen und Kügelchen erfüllt ist. Diese Masse dient unmittelbar zur Entwicklung des Siliciumwasserstoffgases. Ich komme unten darauf zurück, und will hier nur noch bemerken, daß wir auch bei Anwendung anderer Verhältnisse, namentlich mit weniger Natrium, Massen bekamen, die recht gut selbstentzündliches Gas entwickelten. Wir erhielten eine solche selbst, als wir statt des Fluorkieselnatriums ein Gemenge von Kryolith und Wasserglas anwandten, oder statt des Chlormagnesiums geschmolzenes Chlormagnesium-Natrium, bereitet durch Auflösen von Magnesia alba in Salzsäure, Zumischung von $\frac{1}{4}$ Kochsalz, Abdampfen, vollkommenes Austrocknen und Schmelzen.

Um das Gas zu entwickeln, schüttet man die Masse,

gröblich zerstoßen, in eine kleine zweihalsige Flasche, deren eine Oeffnung mit einem bis auf den Boden reichenden Eingufsrohr, die andere mit einem weiten und kurzen Ableitungsrohr versehen ist. Man füllt sie ganz mit Wasser an und senkt sie in der Wanne bis unter die Oberfläche des Wassers, so dafs auch das Ableitungsrohr mit Wasser erfüllt ist und nirgends eine Luftblase zurückbleibt. Nachdem man über die Mündung des Ableitungsrohrs eine mit Wasser gefüllte Glocke gestellt hat, gießt man durch das Trichterrohr nach und nach, mit der Vorsicht, dafs keine Luftblasen mit eingegossen werden, concentrirte Salzsäure ein. Das Gas entwickelt sich mit grofser Heftigkeit und unter Bildung eines starken Schaumes, der unvermeidlich bis in die Glocke übergeführt wird, sich aber nach kurzer Zeit so absetzt, dafs man das Gas frei davon in eine andere Glocke überfüllen kann. Diese ganze Operation mufs mit Anwendung von ausgekochtem Wasser vorgenommen werden, denn über lufthaltigem Wasser wird das Gas nebelig und verliert in Kurzem seine Selbstentzündlichkeit.

Es ist nicht schwer, das über Wasser in einer mit einem Hahn versehenen Glocke aufgesammelte Gas in Gefäße über Quecksilber überzufüllen und zugleich zu trocknen. Man verbindet die Glocke mit einem Chlorcalciumrohr und dieses mit einer möglichst kurzen und engen Leitungsröhre. Im ersten Augenblicke entzündet sich das Gas, jedoch gefahrlos, in den noch lufthaltigen Röhren, dann entflammt es sich an der Mündung und nun führt man diese unter das Quecksilber.

Als Bestätigung und Ergänzung der früheren Beobachtungen über dieses Gas ist Folgendes anzuführen. Jede Blase entzündet sich an der Luft mit heftiger Explosion und weißer Flamme. Die entstehende Kieselsäure bildet dabei, ganz so wie beim Phosphorwasserstoffgas, meist schöne ringförmige Nebel, die dann zu leichten, in der Luft herumfliegenden

Fäden und Flocken zergehen. Häufig sind diese von unverbranntem Silicium bräunlich gefärbt.

Aus einer Röhre in die Luft ausströmend bildet das Gas eine große, weisse, hellleuchtende Flamme. Oeffnet man einen mit dem Gas gefüllten schmalen Cylinder an der Luft, so senkt sich die Flamme allmähig hinab und die ganze innere Wand des Cylinders belegt sich mit braunem amorphem Silicium. Läßt man das Gas zu über Wasser abgesperrter Luft treten, so legt sich der bei der Verbrennung entstehende Kieselsäure-Nebel als ein weisses Mehl auf die Oberfläche des Wassers. Das Gas wird schon bei schwacher Glühhitze vollständig zersetzt. Durch ein schwaches glühendes Glasrohr geleitet, belegt es die ganze innere Wand mit einem dunkelbraunen, undurchsichtigen Spiegel von amorphem Silicium; eben so verhält es sich, wenn man seine Flamme gegen eine Porcellanflasche brennen läßt. Dafs es mit Chlorgas lebhaft explodirt, ist schon früher beobachtet. Dagegen läßt es sich ohne Veränderung mit Stickoxyd und Stickoxydulgas vermischen. Eben so wenig scheinen Natronlauge und Ammoniak darauf zu wirken.

Ungeachtet seiner auferordentlichen Entzündlichkeit enthält dieses auch so dargestellte Gas, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, eine bedeutende Menge freien Wasserstoffgases beigemengt, wiewohl in viel kleinerer Menge als das auf electrolytischem Wege dargestellte, wie schon aus der viel gröfseren Heftigkeit und viel intensiveren Lichterscheinung, mit der es verbrennt, geschlossen werden kann. Darum ist es uns auch noch nicht gelungen, Aufschluß über seine quantitative Zusammensetzung zu erlangen. Wir können vorläufig nur die frühere Beobachtung *) bestätigen, dafs das Volumen des Wasserstoffgases darin eine Verdichtung

*) A. a. O.

erlitten hat. Denn als wir abgemessene Volumina des getrockneten Gases über Quecksilber in gebogenen Röhren so lange mittelst der großen Spirituslampe erhitzten, bis kein braunes Silicium mehr abgeschieden wurde, so hatten sich bei zwei Versuchen 100 Volumtheile des Gases zu 111 und 112 Vol. vergrößert.

Zu den neu beobachteten Eigenschaften des Gases gehört noch die, daß es mehrere Metallösungen fällt. Es sind die Auflösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Silberoxyd und Palladiumchlorür. Auf die Lösungen von essigsäurem Bleioxyd und Platinchlorid ist es ohne Wirkung; andere haben wir nicht versucht. Wir machten diese Versuche auf die Weise, daß wir das Gas in mit der Metalllösung gefüllten und damit abgesperrten Röhren auf sammelten und damit bewegten.

An der Oberfläche des Kupfersalzes und den damit beetzten Wänden der Röhre bildet sich sogleich eine dunkel kupferfarbene Haut, die in dünnen Lagen braungelb durchscheinend ist. Unter dieser Haut sammeln sich allmählig Gasblasen an, und wenn das Gas vollständig zersetzt ist, so findet man, sonderbarer Weise, das Volumen des zurückbleibenden Wasserstoffgases stets vergrößert. — Das so gebildete Siliciumkupfer verändert sich rasch bei Luftzutritt und verwandelt sich in citronengelbes kieselsaures Kupferoxydul. Mit verdünnter Salpetersäure übergossen wird es sogleich zersetzt, unter Abscheidung von metallischem Kupfer. Von Salzsäure wird es unter Wasserstoffgasentwicklung und Abscheidung von Siliciumoxyd aufgelöst. In Kalilauge entwickelt es lebhaft Wasserstoffgas, unter Abscheidung von siliciumfreiem Kupfer. Da es selbst mit Ammoniak Wasserstoffgas entwickelt, so scheint es Siliciumoxyd beigemischt zu enthalten, dessen Bildung dann mit der Volumvergrößerung zusammenhängen könnte.

Aus dem Silbersalz wird eine schwarze Substanz gefällt, ohne Zweifel Siliciumsilber, zugleich aber auch graues metallisches Silber reducirt. Eine Volumvergrößerung des Wasserstoffgases wurde hier nicht bemerkt.

Aus dem Palladiumsalz wird schwarzgraues siliciumfreies Palladium reducirt.

Es war nun vor Allem von Interesse, die eigentliche Verbindung näher kennen zu lernen, die bei ihrer Zersetzung mit Salzsäure das Siliciumwasserstoffgas bildet. Wir haben darüber viele Versuche gemacht, viel Natrium und Chlor-magnesium verbraucht, ohne bis jetzt mit Sicherheit in's Klare kommen zu können. Die Beobachtungen, die wir darüber gemacht haben, sind folgende :

Wie oben erwähnt erhält man die das Gas bildende Verbindung bei ihrer Darstellung nur in kleinen, in die Schlacke eingeschmolzenen Theilchen oder in sehr kleinen Kügelchen. Wir versuchten, sie zu einer Masse angesammelt und geschmolzen zu erhalten, indem wir die Reductionen, mit Zusatz von Flusspath, in einem stark ziehenden Windofen vornahmen und nach erfolgter Reduction das Feuer bis mindestens zur Roheisenschmelzhitze verstärkten. Wir erhielten auf diese Weise wohlgeflossene dunkeleisenschwarze Metallkörner, deren geringe Gewichtsmenge aber entfernt nicht der Quantität des angewandten Materials entsprach. Diese Substanz sieht ganz so wie das Silicium-Aluminium aus, ist spröde und im Bruche sehr krystallinisch. In Salzsäure entwickelt sie lebhaft selbstentzündliches Gas, mit Hinterlassung von krystallisirtem Silicium und dichtem Siliciumoxyd, letzteres daran erkennbar, dafs der Rückstand, mit Ammoniak übergossen, schäumend Wasserstoffgas entwickelt. Die Bildung desselben ist auch Ursache, dafs die Einwirkung der Säure auf ein ganzes Stück Substanz bald aufhört und erst nach dem Zerreiben wieder eintritt. In einer Lösung von Salmiak,

die bekanntlich das Magnesium sehr leicht auflöst, entwickelt diese Substanz, als ganzes Stück angewandt, anfangs lebhaft Wasserstoffgas, was aber nach einiger Zeit ganz aufhört. Wird sie dagegen zu Pulver zerrieben mit Salmiaklösung übergossen, so entwickelt sie mit großer Heftigkeit selbstentzündliches Gas. Die Lösung, die stark nach Ammoniak riecht, enthält dann viel Magnesiumsalz. Nach völlig beendeter Einwirkung bleibt ein graues Metallpulver, das mit Salzsäure wieder sehr heftig nicht selbstentzündliches Wasserstoffgas entwickelt und zuletzt krystallinisches Silicium mit Siliciumoxyd hinterläßt.

Diese Metallmassen scheinen demnach Gemenge von dreierlei Substanzen zu sein: von freiem Silicium, einem Siliciummagnesium, welches mit Salmiaklösung, besonders aber mit Salzsäure Siliciumwasserstoffgas entwickelt, und von einem Silicium-Magnesium, welches mit Salzsäure freies Wasserstoffgas und Siliciumoxyd bildet.

Letzteres ist auch stets in Menge in dem bei der Bereitung des Siliciumwasserstoffgases sich bildenden Schaum enthalten und ist eben die Ursache des starken Schäumens der Masse.

Bei einer Bereitung der Gas entwickelnden Schlacke, in ungewöhnlich großem Maßstabe ausgeführt, fanden sich, offenbar in Folge der im Reductionsmoment entstandenen höheren Temperatur, eine große Anzahl kleiner, schwarzer Metallkugeln in der schwarzen Schlacke, die indessen zusammen kaum 1 Gramm wogen: Gleich der Schlacke entwickelten diese Kugeln sehr lebhaft selbstentzündliches Gas und lösten sich auf, nur Siliciumoxyd hinterlassend, kein Silicium. Da an mehreren freies weißes Magnesium sichtbar war, so wurden 0,594 Grm. so lange mit Salmiaklösung behandelt, als der Rückstand noch Wasserstoffgas entwickelte. Die Einwirkung fand anfangs unter starker Erwärmung und

Ammoniakentwicklung statt. Der in Salmiak unlösliche Rückstand wog 0,1890 Grm., also 31,8 pC. Derselbe bestand aus Aggregaten von bleigrauen, schon mit bloßen Augen erkennbaren regulären Octaëdern, zum Theil mit Würfelflächen. Diese 0,189 Grm. lösten sich in Salzsäure unter heftiger Entwicklung von Gas auf, das sich anfangs nicht entzündete, bald aber selbstentzündlich wurde und heftig explodirte. Es blieb keine Spur Silicium zurück, sondern nur weißes, pulveriges Siliciumoxyd. Nach dem Glühen gab es 0,124 Grm. Kieselsäure = 0,058 oder 30,6 pC. Silicium.

Die aus der Auflösung gefällte phosphorsaure Magnesia wog nach dem Glühen 0,463 Grm. = 0,100 oder 52,9 pC. Magnesium.

An 100 der angewandten Verbindung fehlen demnach 16,7. Nimmt man an, dafs diese vom Silicium ausgemacht werden, das als Siliciumwasserstoffgas wegging, und rechnet sie den gefundenen 30,6 Silicium hinzu, so würde diese krytallisirte Verbindung bestehen aus :

Magnesium	52,9
Silicium	47,1
	100,0.

Diefs entspricht aber genau der Formel Mg^2Si . Würde diese Verbindung mit Salzsäure geradeauf Chlormagnesium und Siliciumwasserstoff geben, so müfste letzteres nach der Formel SiH^2 zusammengesetzt sein und könnte in 1 Volumen $\frac{1}{2}$ Vol. Siliciumgas und 2 Vol. Wasserstoffgas enthalten. Aber wie man sah, es entsteht zugleich Siliciumoxyd, dessen Bildung indessen auf einem secundären Vorgang beruhen und mit dem gleichzeitigen Auftreten von freiem Wasserstoffgas in Zusammenhang stehen könnte. Herr Martius hat es übernommen, durch fernere Versuche diese Fragen zur Entscheidung zu bringen.

