

Asparaginsäure, $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, welches Hr. Ernst Koenigs auf meine Veranlassung aus dem Asparaginsäureester mit Ammoniak dargestellt hat und welches bei 131° schmilzt.

Diese Beobachtung steht mit der Ansicht von Schiff über die Ursache der Biuretreaction in guter Uebereinstimmung.

Bei der Ausführung obiger Versuche habe ich mich der werthvollen Hülfe des Hrn. Dr. Otto Wolfes erfreut, wofür ich demselben besten Dank sage.

171. Henry Moissan und Walther Dilthey: Ueber das Calciumsilicid, CaSi_2 .

[Mittheilung aus dem Laboratoire de chimie générale. Paris. Sorbonne.]

(Eingegangen am 12. März 1901.)

Durch Erhitzen von geschmolzenem Chlорcalcium und Silicium mit Natrium hat Wöhler¹⁾ als Erster ein Calciumsilicid erhalten, welches zum Theil in Folge der Unreinheit der Materialien wechselnde Mengen von Magnesium, Natrium, Aluminium und Eisen enthielt, nach der Analyse jedoch annähernde Werthe für Calciumsilicid gab. Dieses Silicid wurde durch Wasser nur sehr langsam angegriffen.

Viel später hat Chalmot²⁾ durch Erhitzen einer Mischung von Kieselsäure, Kalk und Kohle im elektrischen Ofen ein Gemenge von Calciumcarbid und Calciumsilicid erhalten, welches ansserdem freies Silicium und beträchtliche Mengen von Eisensilicid enthielt.

Endlich hat vor Kurzem Jacobs³⁾ durch Erhitzen von Kalk oder kohlensaurem Calcium mit Kieselsäure und Kohle im elektrischen Ofen die Darstellung eines Calciumsilicids beschrieben, welches wie das Calciumcarbid durch Wasser zersetzt wird unter Bildung von Calciumoxyhydrat, Kieselsäure und Wasserstoff und welches mit allen verdünnten Säuren, auch den Oxysäuren, Silicoacetylen bildet.

Die bei diesen Angaben auffälligen Widersprüche haben uns zu der folgenden Untersuchung veranlasst.

Da, wie der Eine von uns gezeigt hat⁴⁾, geschmolzener Kalk im Ueberschuss eine kleine Menge Silicium vollständig unter Bildung von Calciumsilicat oxydirt, haben wir möglichst mit einem Ueberschuss von Silicium gearbeitet, um zu einem Product von constanter Zu-

¹⁾ Wöhler, Ann. d. Chem. 125, 255; 127 255.

²⁾ Chalmot, Am. chem. Journ. 18, 319 [1896].

³⁾ British Association 1900, 699.

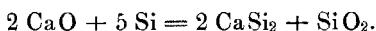
⁴⁾ Sur quelques propriétés de la Chaux en fusion. Compt. rend. 134, 136 [1902].

sammensetzung zu gelangen. Man füllt eine an einem Ende geschlossene, scharf getrocknete Graphitröhre mit einer Mischung von 35 g reinem Calciumoxyd und 35 g reinem Silicium und erhitzt dieselbe im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 600 Ampères und 60 Volt. Die Reaction tritt in der Regel nach einer Minute ein, und man muss Sorge tragen, die Röhre gleich nach dem Zusammenschmelzen der Masse aus dem Ofen zu entfernen. Erhitzt man länger, so reagirt zunächst die Kohle der Röhre auf den Kalk unter Bildung von Carborundum. Die Darstellung ist in Folge dessen schwierig und muss mit Vorsicht gehandhabt werden.

Bei unseren Versuchen haben wir kein Carbosilicid vom Calcium erhalten können.

Der geschmolzene Regulus ist jedoch nicht durchaus einheitlich. Er ist äusserlich von Calciumcarbid bedeckt, dann folgen feine Streifen eines krystallisierten Calciumsilicates, während das Innere aus einer wechselnden Mischung von Calciumsilicid und Silicium besteht. Eine unserer Proben enthielt nur 0.94 pCt. Si im Ueberschuss.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Die gebildete Kieselsäure verbindet sich mit dem Kalk, ebenso reagirt die Kohle der Röhre mit dem Kalk, von welchem ausserdem ein Theil verdampft. Daher kommt es, dass man, obwohl nur gleiche Theile Kalk und Silicium verwandt wurden, bei schlecht gelungenem Experiment noch beträchtliche Mengen Silicium im Ueberschuss vorfindet. Behandelt man die hellen Partheien des Regulus, die wenig Calciumcarbid enthalten mit Zuckerwasser, so bleiben kleine Krystalle von Calciumsilicat übrig. Das Calciumsilicid ist unter dem Mikroskop leicht durch die Bildung gelber Krystalle mittelst verdünnter Salzsäure zu charakterisiren. Da die Bildung obenerwähnter Nebenprodukte je nach den Versuchsbedingungen, die man nicht immer in der Hand hat, verschieden verläuft, gelingt die Darstellung reiner Producte erst nach einiger Uebung.

Wendet man keinen Ueberschuss von Silicium an, so kann sich ein Gemenge verschiedener Siliciure mit Calcium-Silicat und -Carbid bilden.

Um den Einfluss des Ueberschlusses von Metalloid bei der Darstellung kennen zu lernen, haben wir Bruchstücke von Silicium mit geschmolzenem Calciumcarbid in Berührung gebracht. Das Silicium schmilzt in diesem Falle schnell, und, wenn eine kleine Menge Kalk in das Innere des geschmolzenen Metalloids dringt, bildet sich immer Calciumsilicid.

Das so dargestellte Calciumsilicid ist krystallinisch. Der Regulus zeigt manchmal blättrige, manchmal körnig-krystallinische Structur,

besitzt silbergraue Farbe und metallischen Glanz. Die Krystalle sind härter als Silicium, ritzen Glas mit Leichtigkeit und haben ungefähr die Härte des Quarzes. Ihre Dichte ist ungefähr 2.5, also höher als diejenige des Siliciums. Sie sind unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln, Schwefelkohlenstoff und flüssigem Ammoniak.

Calciumsilicid, im Wasserstoffstrom auf Rothgluth erhitzt, bleibt unverändert. Es brennt im kaltem Fluorgas unter Bildung von gasförmigem Siliciumfluorid und Fluorcalcium, welches theilweise in Folge der entwickelten Hitze geschmolzen ist. Chlor wirkt in der Kälte nicht ein. Bei Rothgluth wird jedoch der Körper rasch unter Erglühen angegriffen und liefert Chlorcalcium und ein Chlorsilicium. Das angewandte Chlor muss trocken und sauerstofffrei sein, sonst erhält man beträchtliche Mengen Kieselsäure. Brom und Jod reagiren analog. An der Luft erhitzt, oxydirt sich das Silicid nur oberflächlich und man muss schon zum Sauerstoffgebläse greifen, um eine vollständige Verbrennung herbeizuführen. Selbst reiner Sauerstoff bewirkt bei Rothgluth nur oberflächliche Oxydation. Schwefeldampf greift bei Rothgluth nicht an, ebenso wie Schwefelwasserstoff bei 700° nur die Oberfläche angreift.

Nach 10 Minuten langem Schmelzen mit überschüssiger Zuckerkohle im elektrischen Ofen ist das Calciumsilicid vollständig in Calciumcarbid und Carborundum verwandelt.

Geschmolzenes Kupfer löst nur Spuren des Silicids auf. Geschmolzenes Aluminium hingegen löst mit Leichtigkeit.

Das Silicid zersetzt sich jedoch in der Lösung unter Bildung eines Aluminiumsilicids, welches mit Salzsäure einen an der Luft selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff liefert. Bei Gegenwart von geschmolzenem Eisen findet ebenfalls eine Zersetzung statt unter Bildung von Eisensilicid und Carbosilicid.

Die Reaction des Silicids mit Wasser beansprucht besonderes Interesse zum Vergleich mit dem entsprechenden Calciumcarbid. Während der Körper sich im Exsiccator beliebig lange unverändert hält und auch beim Aufbewahren in lose verschlossenen Flaschen sein Aussehen nicht ändert, wird er an feuchter Luft sehr langsam trübe. Fein pulverisiert mit Wasser übergossen, wird er sehr langsam angegriffen unter Entwicklung von Wasserstoff, dessen Reinheit durch eine eudiometrische Analyse festgestellt wurde. Die Zersetzung eines halben Grammes Calciumsilicid mit Wasser nimmt Monate in Anspruch. Concentrierte oder rauchende Salpetersäure greifen selbst beim Kochen das Silicid nur langsam an. Concentrierte Schwefelsäure löst es schwierig unter Entwicklung eines Gases, welches sich in der überschüssigen Säure auflöst. Diese übrigens einzigen Unterschiede zwischen dem Wöhler'schen Silicid und dem unsrigen finden ihre Erklärung in der Verschiedenheit der Reinheit beider Producte.

Verdünnte Salpetersäure greift das Calciumsilicid sehr langsam an, ohne Bildung von Silicon.

In pulverisirtem Zustande wird die Substanz von 50-proc. Flusssäure unter Feuererscheinung angegriffen. Es bildet sich gasförmiges Siliciumfluorid, welches entweicht, und ein Silicon von gelber Farbe, welches in Berührung mit der Flusssäure braun wird und besonders beim Erwärmen bald ganz verschwindet.

Kaltes Chlorwasserstoffgas reagirt nicht auf das Silicid. Bei Rothgluth zersetzt es jedoch die pulverisierte Substanz unter Feuererscheinung und Bildung von Chlorcalcium und Chlorsilicium. Concentrirtre Salzsäure greift rasch an unter Bildung von Wasserstoff, Siliciumwasserstoff und von Wöhler'schem Silicon. Verdünnte Salzsäure jedoch giebt nur Wasserstoff und Silicon ohne Siliciumwasserstoff. Der gelbe Körper, dessen Bildung als Nachweis des Silicids dient, ist keinesfalls Silicoacetylen. Nach unseren Analysen liegen Wöhler'sche Silicone vor; dieselben zeigen jedoch keine Uebereinstimmung, sodass wir eine Formel noch nicht aufstellen können. Mit Brom- und Jodwasserstoff treten analoge Reactionen ein.

Alkalien und Ammoniak in Lösungen zersetzen das Calciumsilicid mit Leichtigkeit. Kalk- und Baryt-Wasser zerstören es bedeutend leichter als reines Wasser.

Das Calciumsilicid besitzt der Analyse zufolge die Formel CaSi_2 .

Die Analyse wurde folgendermaassen ausgeführt: Man übergiesst kleine Fragmente der abgewogenen Substanz in einer Platinschale mit Flusssäure in der Kälte und bedeckt die Schale, bis die anfänglich meist heftige Reaction vorbei ist, erwärmt dann so lange mit überschüssiger Flusssäure auf dem Wasserbade, bis der anfänglich gebildete Körper vollständig verschwunden ist und die Flüssigkeit klar erscheint. Man dampft dann zur Trockne, nimmt mit concentrirter reiner Salzsäure auf, mit der man ca. 5 Stunden zur Zerstörung der gebildeten Fluoride erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser wird auf ein gewogenes Filter gegossen und das freie Silicium gewogen. Das Calcium wird im Filtrat mit Oxalsäure gefällt. Um die so erhaltenen Werthe zu controlliren, wird eine zweite Probe der Substanz mit einer Mischung von Carbonaten des Kaliums und Natriums mit Salpeter geschmolzen und Kieselsäure und Calcium nach gewöhnlichen Methoden bestimmt.

Folgende Zahlen wurden bei vier verschiedenen Darstellungsproducten gefunden:

	Ia	Ib	II	III	IV	Berechnet
Calcium	41.08	41.59	41.55	42.26	41.42	41.45
Gebundenes Silicium	58.91	58.39	58.54	57.85	58.54	58.55
Freies Silicium . .	34.34	34.15	29.51	7.05	0.94	

Geschmolzener Kalk liefert also bei Gegenwart von Silicium im Ueberschuss ein Calciumsilicid von der Formel CaSi_2 , welches identisch ist mit dem von Wöhler auf anderem Wege erhaltenen. Seine Reaction mit Wasser verläuft durchaus verschieden von der des Calciumcarbids; sie vollzieht sich ausserordentlich träge unter Entwickelung von Wasserstoff. Verdünnte Salzsäure greift viel rascher an, es entweicht ebenfalls Wasserstoff, aber es bildet sich nie ein fester Siliciumwasserstoff.

172. Carl Renz: Verbindungen von Thalliumchlorid mit organischen Basen.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 5. März 1902.)

Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Ladenburg unternahm ich es, einige Doppelverbindungen des Thalliumchlorids mit organischen Basen zu untersuchen. Bis jetzt sind derartige Verbindungen nur mit Ammoniak und Chlorammonium dargestellt worden; sie haben die Zusammensetzung $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ und $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}^1$). Das Thalliumchlorid vereinigt sich jedoch auch mit zahlreichen organischen Basen und liefert gut krystallisirende und wohlcharakterisierte Körper. Es verbindet sich sowohl mit den freien Basen, als auch mit ihren Chlorhydraten, entsprechend der Ammoniak- und Chlorammonium-Verbindung.

Die Verbindungen der freien Basen mit Thalliumchlorid entstehen durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Basen mit einer Lösung von Thalliumchlorid in absolutem Alkohol oder Aceton.

Die Verbindungen der salzauren Salze der Basen mit Thalliumchlorid entstehen entweder durch Vermischen einer verdünnt salzauren Thalliumchlorid-Lösung mit der salzauren Lösung der Base, oder durch Auflösen der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verbindungen in verdünnter Salzsäure.

Das zu den Versuchen benutzte Thalliumchlorid wurde nach der von Werther²⁾ angegebenen Methode dargestellt. Dasselbe löst sich in Wasser, Alkohol und Aceton leicht zu einer klaren Flüssigkeit auf. Die salzaure Lösung des Thalliumchlorids gewinnt man durch Zusatz von Salzsäure zu der wässrigen Lösung, wobei sich bisweilen weisse, silberglänzende Blättchen abscheiden, die vor der Benutzung der Lösung abfiltrirt werden müssen und wahrscheinlich mit

¹⁾ Willm., Ann. Chim. [4] 5, 28.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 91, 390.