

lisirt, wenn man gesättigte Lösungen der Bleisalze von den beiden activen Säuren mit einander vermischt.

Eine eingehendere Beschreibung der hier nur kurz angedeuteten Ergebnisse soll gemeinschaftlich mit einem Bericht über ähnliche Versuche bei der γ -Säure an anderer Stelle erfolgen.

Harvard-Universität, Cambridge, U. S. A.

379. W. Marckwald: Berichtigung.

(Eingegangen am 17. Juni 1904.)

Gelegentlich der Beschreibung der Amylamine habe ich kürzlich¹⁾ den von mir eingeschlagenen Weg zur Gewinnung dieser Basen über die Amylphtalimide als die Graebe-Gabriel'sche Methode bezeichnet. Das kann so aufgefasst werden, als ob die beiden genannten Autoren an der Auffindung des gekennzeichneten Verfahrens gleichmässig theiligt wären. Bekanntlich ist dies nicht der Fall. Vielmehr hat Graebe²⁾, übrigens in Gemeinschaft mit A. Pictet, die Darstellung des Methyl- und Aethyl-Phtalimids aus Phtalimidkalium und den entsprechenden Halogenalkylen kennen gelehrt, während später Gabriel³⁾ die Spaltung alkylirter Phtalimide zu den primären Aminen zum ersten Male ausgeführt und damit diese ebenso durch ihre Eleganz, wie durch die Vielseitigkeit ihrer Verwendbarkeit ausgezeichnete Methode zur Darstellung primärer Amine geschaffen hat.

380. H. Moissan und F. Siemens: Ueber die Löslichkeit des Siliciums im Silber und über eine krystallisirte, in Flusssäure lösliche Modification von Silicium.

(Eingegangen am 17. Juni 1904.)

Um die Löslichkeit des Siliciums im Silber zu untersuchen, haben wir eine ähnliche Versuchsanordnung getroffen, wie wir kürzlich beschrieben haben⁴⁾.

Das für die Versuche dienende Silber war mit besonderer Sorgfalt hergestellt und war frei von anderen Metallen.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1047 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 17, 1173 [1884].

³⁾ Diese Berichte 20, 2224 [1887].

⁴⁾ Henri Moissan und F. Siemens, Ueber die Löslichkeit des Siliciums im Zink und Blei (diese Berichte 37, 2087 [1904]).

Schon bei den einleitenden Versuchen sahen wir, dass das Silber bedeutend mehr Silicium löst als das Zink und das Blei, und dass diese Löslichkeit bereits bei der Schmelztemperatur des Silbers, die nach D. Berthelot¹⁾ bei 962° liegt, beginnt.

Aber, was uns besonders auffiel, war der Umstand, dass ein Theil des Siliciums, welches sich auf diese Weise im Silber gelöst hatte, und welches sich in krystallisirtem Zustande noch vor der Erstarrung des Metalles ausgeschieden hatte, eine Eigenschaft besass, welche weder dem amorphen, noch dem krystallisirten Silicium, sei es nach dem Verfahren von Deville und Caron, von Wöhler oder nach dem von Vigoureux hergestellt, eigen ist. Ein Theil dieses Siliciums war nämlich löslich in Flusssäure.

Bekanntlich hatte Berzelius eine allotropische, amorphe Modification von Silicium beschrieben, welche in Flusssäure löslich sein sollte²⁾. Aber man wird sich erinnern, dass mit den Fortschritten, die die chemische Analyse machte, ein Theil dieser allotropischen Modificationen verschwand, zumal wenn es sich um amorphe Körper handelte. Wir erinnern daran, dass das Silicium α von Berzelius Wasserstoff enthielt und beim Verbrennen im Sauerstoff Wasser lieferte³⁾.

Löslichkeit des Siliciums im Silber. Beim Sättigen des geschmolzenen Silbers mit Silicium bei verschiedenen Temperaturen erhielten wir Löslichkeitswerthe, welche deutlich mit der Temperatur stiegen. In jedem Falle wurden die Siliciumkryställchen, nachdem sie isolirt worden waren, in einer Platinschale der Behandlung mit reiner Flusssäure ausgesetzt. Wir bemerkten nun, dass ein bestimmter Theil des Siliciums dabei schnell in Lösung ging. Auf diese Weise haben wir folgende Resultate erhalten: Auf 100 Theile Silber kamen

| | | löslich | unlöslich |
|----------|-----------------------------------|---------|-----------|
| bei 970° | Gesammtsilicium: 9.22 pCt., davon | 5.35 | 3.87 |
| » 1150° | » 14.89 » » | 4.02 | 10.87 |
| » 1250° | » 19.26 » » | 3.66 | 15.60 |
| » 1470° | » 41.46 » » | 6.63 | 34.83 |

Nach diesen Versuchen nimmt also die Menge des in Flusssäure löslichen Siliciums in dem Maasse ab, als der Gesamtgehalt an

¹⁾ D. Berthelot, Sur les points de fusion de l'argent et de l'or (Compt. rend. 126, 473 [1898].

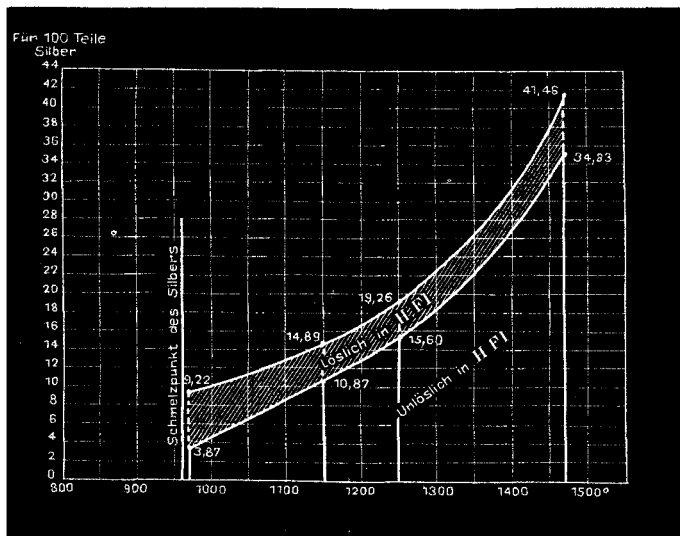
²⁾ Berzelius, Traité de Chimie l'édition française 1, 308 [1845].

³⁾ cf. die Abhandlung von Vigoureux, Sur la préparation de Silicium amorphe (Annales de Chim. et de Phys. [7] 12, 9 [1897].

Silicium zunimmt. Wenn nämlich nach den oben erwähnten Versuchen 100 Theile Silber

| | | |
|-------|------------------|-------------------------------|
| 9.22 | Theile Si lösen, | sind 58.02 pCt. davon löslich |
| 14.89 | » » » » | 27.66 » » » |
| 19.26 | » » » » | 19.00 » » » |
| 41.46 | » » » » | 16.00 » » » |

Mit Hülfe der so erhaltenen Werthe haben wir folgende Curven construiren können:



Die obere Curve giebt die Gesammtlöslichkeit des Siliciums im Silber an; sie zeigt uns, dass das Silicium im Silber noch viel löslicher ist als im Zink. Daraus, dass die Curve sehr steil ansteigt, ergibt sich, dass die Löslichkeit bei der Siedetemperatur eine ganz bedeutende wird.

Die Form der Curve lässt auch erkennen, dass die Bildung von in Flusssäure löslichem Silicium mit dem Ansteigen der Temperatur abnimmt.

Wir haben die Bedingungen untersucht, unter denen die Bildung dieser neuen Modification von Silicium stattfindet, und haben gefunden, dass der Gehalt an in Flusssäure löslichem Silicium sich vergrößert, wenn der Sättigungsgrad des Silbers an Silicium nicht erreicht ist. Wir haben eine Anzahl Schmelzen gemacht und waren dabei darauf bedacht, dass bloss eine zur Sättigung des Silbers ungenügende Menge von Silicium vorhanden war. Das Silber wurde, wie gewöhnlich, in verdünnter Salpetersäure gelöst und die zurückbleibenden Silicium-

krystalle wurden auf ihre Löslichkeit in Flusssäure hin geprüft. Es zeigte sich, dass man dann eine gute Ausbeute an diesem Silicium erhielt, wenn der Siliciumgehalt des Silbers nicht mehr als 2—4 pCt. betragen hatte.

Eine bestimmte Grenze, unterhalb welcher bloss lösliches Silicium abgeschieden würde, konnten wir in unseren Versuchen nicht festsetzen, vielmehr erschien es uns, als ob dieser Uebergang bei einem Siliciumgehalt von 3—5 pCt. stattfindet. Enthält das Silber nicht mehr als 2 pCt. Silicium, so kann man sicher sein, dass Letzteres so gut wie vollkommen löslich in Flusssäure ist.

Sämmtliche Schmelzen wurden in einem elektrischen Widerstandsofen, oder unter dem elektrischen Bogen in dem von einem der Autoren beschriebenen Ofen gemacht.

Die Höhe der Temperatur, der ein mit Silicium ungesättigtes Silberbad ausgesetzt wird, scheint auf die Ausbeute an löslichem Silicium keinen Einfluss zu haben. Ebenso scheint es mit der Erhaltungsgeschwindigkeit zu sein.

Eigenschaften des in Flusssäure löslichen Siliciums.

Die Krystalle dieser neuen Siliciummodification zeigten sich meist in Form von dünnen, gelb durchsichtigen Blättchen. Die Farbe war im allgemeinen dieselbe wie die des in Aluminium hergestellten Siliciums. Die Grösse der Krystalle hängt von der Erstarrungsgeschwindigkeit ab, je nach der Dicke sind sie durchsichtig oder undurchsichtig. Bei sehr dünnen Krystallen ist die Farbe dieses Siliciums etwas dunkler als bei dem gewöhnlichen.

Die Dichte ist in Wasser und in Benzol von 20° bestimmt worden, aber die gefundenen Werthe sind sehr nahe denen, die für amorphes und krystallisiertes Silicium gelten.

In Wasser:

| | | |
|---------------------|-----------|--------|
| Zu 93 pCt. lösl. Si | | D 2.42 |
| » 99 » » » | | » 2.38 |
| » 99 » » » | | » 2.30 |

In Benzol:

| | | |
|---------------------|-----------|--------|
| Zu 99 pCt. lösl. Si | | D 2.42 |
| » 99 » » » | | » 2.42 |

Ein Unterschied in der Dichte ist also nicht sehr deutlich, da das krystallisierte Silicium von Deville eine Dichte von 2.49 hat und das amorphe Silicium von Vigouroux eine solche von 2.35.

Erhitzt man dieses Silicium bei 1200° im Wasserstoff- oder Stickstoff-Strom, so bleibt seine Fähigkeit, in Flusssäure in Lösung zu gehen, ungeändert.

Analyse des in Flusssäure löslichen Siliciums.

Erhitzt man das lösliche Silicium im luftleeren Raum auf 1200°, so zeigt sich keine Gasentwicklung, und das Silicium behält alle seine Eigenschaften, welche es vor dieser Manipulation besass. Es enthält also kein Hydrid. Behandelt man die Krystalle mit Schwefelsäure, so zeigt sich keine Entwicklung von Stickoxydgasen, welche mit Nitroprussidnatrium nachweisbar wären, folglich enthalten sie auch keine Salpetersäure und keine basischen Nitrats. Durch mikrochemische Reactionen haben wir uns ferner versichert, dass sie weder Kali noch Natron noch Silber enthalten. Die einzige Unreinheit, die wir haben constatiren können, war eine kleine Menge Eisen und einige mikroskopische Kryställchen von Carborandum.

Ein bestimmtes Gewicht dieses Siliciums wurde in Kalilauge von 10 pCt gelöst und in Form von Dioxyd gewogen. Wir haben auf diese Weise folgende Werthe erhalten:

| | | |
|---------------------------------|-------|---------------|
| Si, wovon 53 pCt löslich waren, | . . . | 99.67 pCt. Si |
| » » 99 » » » | . . . | 98.97 » » |
| » » 92 » » » | . . . | 100.12 » » |
| » » 98 » » » | . . . | 100.23 » » |

Bei den Berechnungen haben wir das Atomgewicht für Silicium gleich 28.4 und für Sauerstoff gleich 16 acceptirt. Ausserdem müssen wir noch bemerken, dass bei der Herstellung dieses Siliciums die Schmelze in einer reducirenden Atmosphäre vorgenommen werden muss, da sonst das Silber das vorhandene Sauerstoffgas absorbirt; dieses oxydirt dann einen Theil des Siliciums, und man erhält, nach Behandlung mit Säure, ein Gemisch von Kieselsäure und Silicium.

Schlussfolgerung.

Silicium ist im Silber in bedeutend grösserer Menge löslich als im Blei und im Zink. Aber das krystallisirte Silicium, welches man im Silber findet, enthält eine gewisse Menge einer allotropischen, in Flusssäure löslichen Modification von Silicium.