

Tabelle 7.

Bezeichnung der polymeren Form, die der Depolymerisation unterzogen wurde	Unzersetzt gebliebener Rest in %	Menge des gebildeten Monomeren in %	Menge des gebildeten Dimeren in % (Sdp. 101—110°)	Menge des gebildeten Trimeren in % (Sdp. 110—180°)	Menge der gebildeten höheren Formen in %	Verluste
Di-isobutylen .....	78.5	8	—	4	—	9.5
Tri- .....	40	10	37	—	3	10
Tetra- .....	21	11	53	—	—	15
Penta- .....	0	9	43	35	—	15
Poly- .....	0	9	25.2	37.9	2.7	16.7

Die Tabelle läßt im Diisobutylen die beständige Form erkennen: unter den Versuchs-Bedingungen ist die unzersetzt gebliebene Menge desselben = 78.5 %. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Beständigkeit allmählich immer rascher ab: das Pentaisobutylen zerfällt bereits völlig. Bei der Depolymerisation des Diisobutylen entstand ein gewisses Quantum des Trimeren, bei der Depolymerisation des Trimeren eine gewisse Menge des Tetrameren. Diese höheren Formen haben sich offenbar in den kälteren Teilen des Rohres auf Kosten der Dissoziationsprodukte — des Mono- und Dimeren — gebildet.

#### Zusammenfassung.

1. Die Polymerisation des Isobutylen in Gegenwart von Floridin ist ein reversibler Prozeß.
2. Beim Überleiten über erhitztes Floridin depolymerisieren sich die höheren polymeren Formen unter Bildung des Mono- und Dimeren.
3. Bei andauernder Berührung der polymeren Formen mit Floridin bei erhöhter Temperatur entstehen beständige Formen von hohem Molekulargewicht.
4. Das Diisobutylen ist die beständige polymere Form. Mit steigendem Molekulargewicht geht die Beständigkeit schnell zurück.
5. Die Depolymerisation einzelner polymerer Formen, sowie des rohen Polymerisations-Gemisches kann als Verfahren zur Gewinnung des Diisobutylen empfohlen werden.

#### 214. W. Manchot und H. Funk: Zur Kenntnis der Formen des Siliciums.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]  
(Eingegangen am 7. Mai 1930.)

In mehreren Arbeiten<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, daß man in Flußsäure lösliches Silicium bekommt, wenn man Lösungen von Silicium in geschmolzenen Metallen, namentlich Aluminium und Silber, schroff abkühlt und das Silicium durch Weglösen des Metalls isoliert. Das so, in stets reproduzierbarer Weise erhältliche Produkt reagiert mit Flußsäure leicht

<sup>1)</sup> B. 54, 3107 [1921]; Ztschr. anorgan. Chem. 120, 277 [1922], 122, 22 [1922], 124, 333 [1922]. Diese 4 Arbeiten sind im Text mit den römischen Ziffern I—IV im Sinne vorstehender Reihenfolge zitiert.

unter Entwicklung großer Mengen Wasserstoff entsprechend  $\text{Si} + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 4\text{H}$ , während das aus langsam erkalteten Schmelzen isolierte Silicium mit Flußsäure nur sehr langsam kleine Mengen Wasserstoff entwickelt. Dies beruht, wie wir weiter gezeigt haben, auf der feinen Verteilung des Siliciums, in welcher das Element weit reaktionsfähiger ist als im massiven Zustand oder im Zustand größerer Krystalle (II, 298; IV, 333).

Das wesentliche Moment für die Gewinnung dieses reichlich Wasserstoff entwickelnden Siliciums ist also das Abschrecken seiner metallischen Lösung.

Im vorigen Jahr sind 6 Arbeiten erschienen, welche sich ebenfalls mit der Flußsäure-Löslichkeit des Siliciums und ihrer Ursache beschäftigen, sie röhren von Bedel<sup>2)</sup> und Sanfourche<sup>3)</sup> her und stehen im Widerspruch zu einander. Beide Forscher haben, wenngleich sie unsere Arbeiten zitieren, unsere oben nur in den Hauptzügen und in aller Kürze genannten Versuchs-Ergebnisse nicht genügend berücksichtigt. Es besteht deshalb die Gefahr, daß durch diese Veröffentlichungen die von uns bereits klargestellten Tatsachen wieder verwischt und verwirrt werden und die Fachgenossen den Eindruck gewinnen, als ob die wesentlichen Punkte von uns noch nicht herausgearbeitet seien.

Beide Autoren sprechen nur von „Flußsäure-Löslichkeit“ des Siliciums, die sie nur durch die Gewichtsabnahme der Silicium-Proben ermitteln. Man hat aber zu unterscheiden zwischen der mit Wasserstoff-Entwicklung verbundenen Auflösung des Siliciums entsprechend der obigen Reaktion einerseits und der Nebenerscheinung, daß ein Teil der Silicium-Proben sich infolge vorangegangener Oxydation ohne Wasserstoff-Entwicklung löst<sup>4)</sup>.

Unter Nichtbeachtung unserer Beobachtungen wollen die genannten Autoren letztere Nebenerscheinung in den Vordergrund stellen, um die Flußsäure-Löslichkeit zu erklären, was nicht zulässig ist.

**Entzündungs-Temperatur von Silicium:** Nach Sanfourche soll Silicium in einem „geeigneten“ (convenient) Verteilungszustand, wenn es zunächst durch Flußsäure gereinigt war und dann durch Erhitzen in einer Platinschale auf 150° von Flußsäure befreit wurde, zuweilen, sobald es trocken geworden ist, von selbst zum Erglühen kommen.

Wir haben zusammen mit Dr. J. Schormüller derartige Versuche ebenfalls ausgeführt, konnten aber in Übereinstimmung mit Bedel niemals das von Sanfourche behauptete Aufglühen von Silicium bei 150° beobachten. Wir benutzten hierzu wie Sanfourche ein aus Quarz vermittelst Magnesiums nach Vigouroux dargestelltes „amorphes“ Silicium, welches wir übrigens schon früher (II, 297) als ein krystallisiertes, aber sehr unreines, deshalb scheinbar in Flußsäure sehr lösliches, aber nur wenig Wasserstoff lieferndes Silicium charakterisiert haben. Wir haben 1.6 g davon mit 40-proz. Flußsäure 5-mal abgedampft und dann jedesmal auf 150° erhitzt. Das Produkt entzündete sich in keinem Falle bei 150°, und selbst dann noch nicht,

<sup>2)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 188, 1255, 1294 [1929], 189, 180, 643 [1929].

<sup>3)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 188, 1672 [1929], 189, 533 [1929].

<sup>4)</sup> Dies hat die Folge, daß die Bestimmung des Silicium-Gehalts von Silicium-Proben neben  $\text{SiO}_2$  nicht so ganz einfach ist, worauf wir schon früher hingewiesen haben, indem wir zugleich vorschlugen, hierfür den mit Kalilauge entwickelten Wasserstoff zu messen (vergl. Prettner, Chem.-Ztg. 51, 261 [1927]).

als die Temperatur auf 600° gesteigert wurde. Beim Einwerfen in ein erhitztes Reagensglas trat Entzündung bei 500—530° ein. Wir benutzten ferner unser feinpulvriges, sehr reaktionsfähiges, schwarzes Silicium, nach unserem Verfahren durch Abschrecken der Aluminium-Schmelze und Herauslösen mit Salzsäure gewonnen. Dieses entzündete sich beim Einwerfen in ein erhitztes Reagensglas erst bei 500°. Wie früher ausführlich beschrieben, hinterläßt dieses feinpulverige, schwarze Silicium bei der Flußsäure-Behandlung ein hellbraunes, wasserstoff-haltiges Produkt, welches noch reaktionsfähiger ist als ersteres. Wenn wir nun ersteres, also das schwarze, feinpulverige Silicium mit Flußsäure behandeln und dann auf 150° erhitzten, so trat gleichwohl in keinem Falle Selbstentzündung ein. Letztere erfolgte erst bei erheblich höherer Temperatur, in einem Fall bei 565°, in einem anderen bei 570°. Beim Einwerfen in das schon erhitzte Reagensglas Entzündung bei 350°.

**Verhalten von zerriebenen Silicium:** Wie schon früher erörtert, ist es natürlich prinzipiell durchaus möglich, daß man die feine Verteilung, welche man durch das Abschrecken der Si-Al-Schmelze erreicht, auch durch mechanische Zerkleinerung des aus langsam erkalteter Aluminium-Schmelze krystallisierten Siliciums bewirken kann. Durch Zerreiben von Hand ist dies jedoch kaum zu erzielen. Derartig zerriebenes, krystallisiertes Silicium gab bei 700° noch kein Feuer. Wir haben es ferner in einem Achatmörser mit Motor-Antrieb 24 Stdn. trocken zerrieben. Gleichwohl gab dieses Produkt erst bei 600° beim Einwerfen in das heiße Reagensglas Aufblitzen vereinzelter Stäubchen; es ist also jedenfalls weniger reaktionsfähig als das aus abgeschreckten Schmelzen gewonnene Silicium. Es hat auch bei weitem nicht die voluminöse, lockere Beschaffenheit, welche für das aus abgeschreckten Metallschmelzen gewonnene Silicium so charakteristisch ist. Nachdem dieses mechanisch zerriebene Produkt 5-mal mit Flußsäure abgedampft war, entzündete sich der deutlich etwas heller gewordene Rückstand schon bei ca. 380° (beim Einwerfen), und das Erglühen pflanzte sich durch die ganze Masse fort. Nach dem Erkalten zeigte es gleichwohl noch dunkle Farbe, war also keineswegs völlig verbrannt. Die leichtere Entzündlichkeit dieses Rückstandes dürfte sich zufolge unseren früheren Versuchen daraus erklären, daß auch hier unter Einwirkung der Flußsäure etwas von dem hellbraunen, wasserstoff-haltigen und sehr reaktionsfähigen Silicium entsteht, das wir früher beschrieben haben, und zugleich daraus, daß einhüllende oxydierte Oberflächenteile weggelöst werden.

Völlig klargestellt wird der Sachverhalt auch hier wieder durch Bestimmen des Gewichtsverlustes bei der Flußsäure-Behandlung einerseits und Messen des mit Flußsäure entwickelten Wasserstoffes andererseits. Der Gewichtsverlust war groß. Er betrug schon bei 1-maligem Abdampfen 20% und stieg bei weiterem 4-maligen Abdampfen auf 31.6%. Dagegen war die Wasserstoff-Entwicklung sehr klein. Gef. 6.7 und 6.6% der bei vollständiger Auflösung zu erwartenden Menge Wasserstoff.

0.1406 g Sbst.: 15.0 ccm H (red.). — 0.1381 g Sbst.: 14.5 ccm H (red.).

Folglich war während des Zerreibens Oxydation erfolgt, vielleicht auch von der Achatschale abgeschliffenes Material beigegeben. Man sieht hieraus mit besonderer Deutlichkeit, daß die bloße Bestimmung des bei der Flußsäure-Behandlung entstehenden Gewichtsverlustes viel zu

große Flußsäure-Löslichkeit des Siliciums vortäuschen kann. Alle diese neueren Feststellungen stehen mit unseren früheren Angaben völlig in Einklang.

Daß man auch das unpulverisierte Silicium mit Flußsäure bei langer Einwirkung in starkem Grade zur Auflösung bringen kann, wie Sanfourche erwähnt, haben wir bereits früher (II, 288) angegeben.

**Oxydierbarkeit des Siliciums:** Uns scheint die Feststellung bestimmter Temperatur-Grenzen, unterhalb deren die Oxydation noch nicht stattfindet oder unmerklich ist, nur einen sehr relativen Wert zu haben<sup>5)</sup>. Es hängt die Oxydierbarkeit ohne Zweifel sehr von der Art des Siliciums, d. h. von seiner Oberflächen-Beschaffenheit, ab. Da Silicium in feiner Verteilung bei genügend hoher Temperatur, wie auch unsere früheren Versuche (z. B. II, 296) zeigen, verbrennt, so ist klar, daß seine Oxydation bei niedrigeren Temperaturen allmählich abklingend verschwindet. Dies kommt z. B. auch darin zum Ausdruck; daß wir beim langsamen Erhitzen des reaktionsfähigsten Siliciums höhere Entzündungs-Temperaturen bekamen, als wenn wir dasselbe in ein schon vorgeheiztes Reagensglas einwarfen. Hieraus ist zu schließen, daß sich beim langsamen Erhitzen das Material mit einer, wenn auch sehr dünnen, Schicht von  $\text{SiO}_2$  überzieht, die den Angriff des Luft-Sauerstoffes erschwert.

**Reproduzierbarkeit des reichlich Wasserstoff entwickelnden Siliciums:** Sanfourche scheint — wohl aus sprachlichen Gründen — unsere Arbeiten nicht richtig verstanden zu haben; denn sonst könnte er unmöglich behaupten, daß Manchot „zuweilen“ (parfois) Entwicklung von Wasserstoff beobachtet habe, und noch weniger die Bemerkung anfügen, „daß die Entwicklung von Wasserstoff eine sicherere Kontrolle der Reaktion bieten würde als das einfache Wiegen des nach Flußsäure-Behandlung hinterbleibenden Siliciums.“ Denn gerade solche Versuche, bei denen eine große Menge Wasserstoff (bis zu 80 ccm) entwickelt worden ist, haben wir ja in großer Anzahl beschrieben und den Wasserstoff-Gehalt des aufgefangenen Gases durch Explosions-Analyse jedesmal bestimmt. Solche Versuche bilden einen wesentlichen Inhalt unserer Arbeiten.

**Bedingungen für die Entstehung des Wasserstoff entwickelnden Siliciums:** In seiner zweiten Publikation gibt Sanfourche an, reaktionsfähiger als mechanisch pulverisiertes, krystallisiertes Silicium sei das in sehr feiner Verteilung in einer Alpax genannten Al-Si-Legierung vorliegende Silicium, welches sehr löslich sei. Diese Angabe bietet nichts Neues. Sie bestätigt nur, was wir über Silicium aus Aluminium bereits veröffentlicht haben, jedoch mit dem Unterschied, daß wir im Gegensatz zu Sanfourche die Bedingungen für das Entstehen dieses fein verteilten

<sup>5)</sup> vergl. F. Roll, Ztschr. anorgan. Chem. **158**, 343 [1926]. Hätte dieser Autor unsere Veröffentlichungen von 1922 nicht ganz übersehen, so würde er bemerkt haben, daß seine Arbeit infolge unserer früheren Veröffentlichungen ziemlich vorweg genommen ist, z. B. die Abhängigkeit der Oxydation von Temperatur und Verteilungsgrad, das Eintreten und Ausbleiben von Feuer, und daß in Anbetracht unserer Feststellungen „amorphes Silicium“ (aus  $\text{SiO}_2$  und Mg) schlechtweg oder „Silicium Kahlbaum“ keine brauchbare Charakterisierung des Materials bedeutet.

Siliciums (nämlich Abschrecken bei Einhalten niedriger Konzentrationen) schon längst angegeben und sein Verhalten gegen Flußsäure durch Messen des entwickelten Wasserstoffs charakterisiert haben, während sich Sanfourche mit der Feststellung des Gewichtsverlustes bei Flußsäure-Einwirkung auf Silicium aus Alpax begnügt hat.

Verschiedene „Löslichkeits“-Ursachen: Was die 4 Veröffentlichungen von Bedel angeht, so hat dieser Forscher schon gegenüber Sanfourche auf den Widerspruch von dessen Angaben mit unseren Versuchs-Ergebnissen hingewiesen. Er machte ferner die interessante Beobachtung daß eine Anzahl Metallsalze die Auflösung des Siliciums in Flußsäure katalytisch beschleunigen, und beobachtete auch einen Einfluß der Flußsäure-Konzentration. Dies berührt indessen unsere Resultate nicht, was übrigens wohl auch Bedels Meinung ist. Denn wir haben stets die gleiche 40-proz. Flußsäure benutzt und solche Salz-Zusätze nicht gemacht. Auch spurenweise Verunreinigung durch solche Salze kommt bei uns schon deshalb nicht in Frage, weil es sich bei Bedel um vielständige Versuche handelt, während dasjenige Silicium, welches aus unseren abgeschreckten Aluminium- und Silber-Schmelzen gewonnen war, mit Flußsäure in einer ersten Hauptreaktion sehr rasch Wasserstoff entwickelt, was innerhalb von  $\frac{1}{4}$  Stde. oder noch rascher beendet ist, und woran sich eine sehr viel langsamere Wasserstoff-Entwicklung anschließt, welche dem langsamen Reagieren der gröberen Silicium-Partikeln zuzuschreiben ist (vergl. II, 282 unten).

Es braucht schließlich kaum gesagt zu werden, daß auch für eine derartige Beschleunigung der Auflösung des Siliciums wieder die Frage mit hereinspielt, wieviel von der Gesamtlöslichkeit des Siliciums auf die Reaktion  $\text{Si} + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 4\text{H}$  und wieviel auf die Nebenreaktion  $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  kommt, also nur scheinbare Si-Löslichkeit ist, da selbstverständlich mit einer teilweisen Oxydation des Siliciums bei den hohen Temperaturen der Schmelzen immer gerechnet werden muß und die Oxydation sowohl von der Natur des metallischen Lösungsmittels als auch von der Höhe der Temperatur abhängig ist; denn die Fähigkeit des Silbers, bei hoher Temperatur Sauerstoff zu absorbieren und sich auch zu oxydieren<sup>6)</sup>, wird bei diesem Metall eine stärkere Oxydation des Siliciums in der Schmelze herbeiführen als im Falle des Aluminiums. Andererseits gibt natürlich die Notwendigkeit, Salpetersäure zum Herausholen des Siliciums aus den Silberschmelzen zu benutzen, Anlaß zu weiterer Oxydation während der Isolierungs-Operation.

Verschiedene Arten des Abschreckens: Bedel teilt in seiner letzten Publikation mit, daß auf  $300^\circ$  und  $550^\circ$  erhitztes und auf  $-5^\circ$  abgeschrecktes<sup>7)</sup> Silicium keine wesentliche Veränderung seiner Flußsäure-Löslichkeit zeigt. Er bestätigt damit unsere sowohl für geschmolzenes, massives als auch für krystallisiertes Silicium gemachte Feststellung (II, 295).

Man hat zwischen Abschrecken des Siliciums selbst und Abschrecken seiner Lösungen in Metallen sehr wohl zu unterscheiden. Nur letzteres führt zu dem feinen Verteilungs-Zustand, welcher

<sup>6)</sup> vergl. Manchot, B. 42, 3942 [1909].

<sup>7)</sup> In dem Referat des Zentralblatts 1930, I 479 ist „influence de la trempe“ irrtümlich mit Einfluß des Temperns, statt des Abschreckens übersetzt.

größere Reaktionsfähigkeit verursacht. Eine willkommene Bestätigung dieser Darstellung des Sachverhaltes wurde inzwischen durch Versuche mit E. Keller<sup>8)</sup> gewonnen, bei denen sich ergab, daß man den durch schroffes Abkühlen fixierten Zustand feinster Verteilung des Siliciums im Aluminium-Regulus wieder rückläufig machen kann, wenn man diesen Regulus nachträglich unter seinen Schmelzpunkt erhitzt, wodurch das Silicium zur Bildung von weit größeren und viel weniger reaktionsfähigen Krystallen veranlaßt wird.

## 215. J. D'Ans und J. Löffler: Metalloxyde und Ätznatron.

(Eingegangen am 22. April 1930.)

Zur Darstellung der wasser-freien Verbindungen der Alkalioxyde mit den Metalloxyden, z. B. Aluminate, Ferrite, Chromite, Zinkate, Titanate usw., in wasser-freier Form sind eingehender nur die Umsetzungen zwischen geschmolzenen Alkalcarbonaten und den Oxyden untersucht worden. Nur wenn die Oxyde genügend stark saure Eigenschaften haben und die angewandten Umsetzungs-Temperaturen hoch genug waren, sind die Resultate eindeutig, da dann die rückläufige Reaktion durch das abgespaltene Kohlendioxyd wenig in Erscheinung tritt. Bei der Anwendung von Ätznatron statt Soda zeigt es sich, daß der Wasserdampf weniger störend ist als das CO<sub>2</sub>. Wir haben eine Methode ausgearbeitet, die es erlaubt, den Reaktionsverlauf zwischen Metalloxyden und Alkalihydroxyden quantitativ zu verfolgen. Das Prinzip der Methode beruht darauf, die bei der Umsetzung:  $x\text{MeO}_y + z\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_z\text{Me}_x\text{O}_{(y+1)}$  + H<sub>2</sub>O entwickelte Wasserdampf-Menge quantitativ zu bestimmen<sup>1)</sup>, und außerdem durch eine geeignet gewählte Auflösungs-Methode die Menge an Metalloxyd zu erfassen, die in Reaktion getreten war. Die eine oder andere Bestimmung allein genügt nicht, um das Versuchs-Ergebnis eindeutig auszuwerten und die Zusammensetzung der gebildeten Verbindung abzuleiten.

Die verwendete Apparatur bestand aus einem senkrecht gestellten Röhrenofen von 20 cm Länge, in dem ein Porzellanrohr befestigt war. In diesem befand sich das Reaktionsgefäß aus Nickel, ein 13 cm langes, einseitig unten zugeschweißtes Rohr, das so aufgehängt war, daß der obere Rand sich in der kälteren Zone befand. Nur so konnte das sehr unangenehme Herauskriechen des geschmolzenen Ätznatrons vermieden werden. Das durchgesaugte Gas (Luft, Stickstoff oder Sauerstoff) trat, nachdem es vorher nacheinander einen Natronkalk-Turm, eine Waschflasche mit Schwefelsäure und einen Phosphorpanoxyd-Turm passiert hatte, unten in das Porzellanrohr ein. An das obere Ende des Porzellanrohres waren angeschlossen: ein U-Rohr mit Phosphorpanoxyd, in dem das abgespaltene Wasser zur Wägung gebracht wurde, dann 2 Waschflaschen mit Schwefelsäure und ein Rohr mit Calciumchlorid zum Schutz des Panoxydes. In dem Nickel-Gefäß wurde das Ätznatron geschmolzen und dann in dem Bestimmungs-Apparat

<sup>8)</sup> Dissertat., Techn. Hochschule München, 1925.

<sup>1)</sup> Bloxam, Journ. chem. Soc. London 14, 143 [1861], hat bereits bei den Umsetzungen von geschmolzenem NaOH mit SiO<sub>2</sub> und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Bildung des Orthosilicates und -borates durch den Gewichtsverlust der Schmelze nachgewiesen.