

Kohle, so erhält man Legierungen des Siliciums, von denen einige, vor allem die Ferrosiliciumverbindungen, eine erhebliche technische Bedeutung erworben haben.

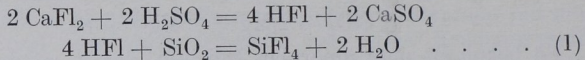
395. Das Siliciummagnesium gibt bei dem Auflösen in Salzsäure unreinen Siliciumwasserstoff SiH_4 , ein farbloses, sehr giftiges Gas, das sich an der Luft von selbst entzündet. Reiner Siliciumwasserstoff entzündet sich nur beim Erwärmen. Siliciumwasserstoff entsteht auch durch Einwirkung des Wassers auf manche Ferrosiliciumverbindungen.

Fluorsilicium SiFl_4 .

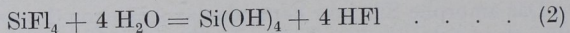
Molekulargewicht 103,74.

Siliciumfluorwasserstoff H_2SiFl_6 .

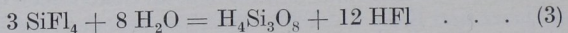
396. Diese Verbindung, die wichtigste Halogenverbindung des Siliciums, entsteht durch Einwirkung des Fluorwasserstoffs auf Siliciumdioxid. Man erhitzt ein Gemisch von Sand und Fluorcalcium mit einem großen Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure, die teilweise zur Bindung des gebildeten Wassers dient.



Das Fluorsilicium ist ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft stark rauchendes Gas. Bei -102° erstarrt es, Wasser zersetzt es, unter Bildung von Kieselsäure, deren Säurefluorid es ist.

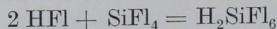


Die Umsetzung (1) ist also reversibel. Zur Verringerung der Konzentration des Wassers setzt man konzentrierte Schwefelsäure im Überschuß zu. Geht die entgegengesetzte Umwandlung vor sich, so zersetzt sich die gebildete Orthokieselsäure augenblicklich unter Bildung von gelatinöser Kieselsäure, einem unvollkommenen Anhydrid der Formel $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$. Die genaue Zersetzungsgleichung des Fluorsiliciums lautet also

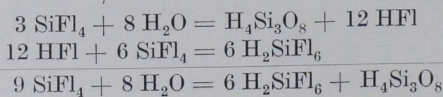


Leitet man Fluorsilicium in Wasser, so würde die gebildete gallertartige Kieselsäure schnell die Öffnung der Entwicklungsröhre verstopfen. Diesen Nachteil vermeidet man, indem man die Röhre unter Quecksilber münden läßt.

Wird Fluorsilicium in fluorwasserstoffhaltigem Wasser aufgelöst, so wird es nicht zersetzt, sondern verbindet sich mit 2 HFl zu Kieselfluorwasserstoff.

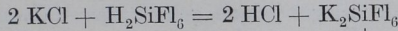


Die Zersetzung des Fluorsilicium durch Wasser ist also komplizierter als Gleichung (3) es zum Ausdruck bringt, denn die gebildete Fluorwasserstoffsäure bindet $\frac{2}{3}$ des Fluorsiliciums.



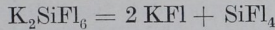
Der Siliciumfluorwasserstoff ist bisher nicht frei erhalten worden. Man kennt ein festes Hydrat $\text{H}_2\text{SiFl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Erhitzt man seine Lösung, so zersetzt er sich unter Bildung von Fluorsilicium.

Siliciumfluorwasserstoff ist eine zweibasische, starke Säure. Außer den gewöhnlichen Darstellungsweisen der Salze kann man auch zur Gewinnung der Fluorsilikate Fluorwasserstoff auf die Silikate einwirken lassen (vgl. 402) oder Fluorsilicium mit den Metallfluoriden verbinden. Die Fluorsilikate des Kaliums und des Baryums sind in Wasser und Säuren unlöslich. Das Ion Fluorsilicium SiFl_6'' ist also ein ausgezeichnetes Nachweismittel dieser beiden Metalle.



↓

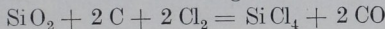
Die Fluorsilikate sind beständiger als der Siliciumfluorwasserstoff selber. Erst bei Rotglut zersetzen sie sich unter Hinterlassung eines Rückstandes von Fluorid



Der Siliciumfluorwasserstoff ist keine richtige Additionsverbindung, HFl wird an SiFl_4 gebunden dank dem Inkrafttreten überschüssiger Fluorvalenzen (vgl. HFl 130).

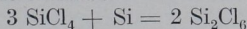
Chlorverbindungen des Siliciums.

397. Das Siliciumtetrachlorid erhält man direkt aus den Elementen, oder wenn man im Chlorstrom ein Gemisch von Kohle und Kieselsäureanhydrid zum Glühen bringt.



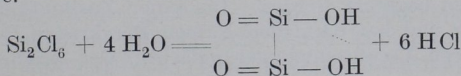
Die Affinität des Chlors zum Silicium und des Sauerstoffs zum Kohlenstoff treten gleichzeitig bei der Zersetzung des Siliciumdioxys in Wirkung. Das Siliciumtetrachlorid ist eine farblose, bei 59° siedende, stark an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit. Tatsächlich ist es ein Säurechlorid, das Eiswasser in Chlorwasserstoff und Orthokieselsäure H_4SiO_4 zerlegt. Sekundär zerfällt diese unter Bildung unvollkommener Anhydride.

Leitet man den Dampf von Siliciumtetrachlorid über Silicium, das zur Weißglut erhitzt ist, so verwandelt es sich in Siliciumhexachlorid $\text{Cl}_3\text{Si} - \text{SiCl}_3$, in dem zwei Siliciumatome eine sechswertige Gruppe bilden. Siliciumhexachlorid ist flüssig und zerfällt bei Rotglut in Silicium und Siliciumtetrachlorid. Die Reaktion



ist also reversibel. Bei Weißglut verläuft die Reaktion direkt, bei etwas niedrigerer Temperatur dagegen teilweise umgekehrt, das gebildete Silicium setzt sich an den Wänden der Röhre, mit der man arbeitet, ab. Man kann also Silicium in einer Atmosphäre von Siliciumtetrachlorid sublimieren.

Kaltes Wasser zersetzt das Siliciumhexachlorid unter Bildung von Silicoxalsäure.



Nach ihrer Formel ist die Silicoxalsäure der Oxalsäure vollständig analog.

398. Das Vorhandensein des Siliciumhexachlorids und der Silicoxalsäure beweist, daß das Silicium wie der Kohlenstoff die Fähigkeit besitzt, durch Vereinigung mit sich selbst mehratomige Gruppen zu bilden. Die diesem Typus angehörigen Verbindungen besitzen eine sehr große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Kohlenstoffs. In den letzten Jahren hat man eine sehr große Zahl dargestellt. Vor allen Dingen konnte man Siliciumalkohole gewinnen. Ihr Studium hat klar ihre Verwandtschaft mit den entsprechenden Verbindungen des Kohlenstoffs dargelegt, jedoch gehört das Nähere darüber in die organische Chemie. Hier sei also nur die unleugbare Analogie des Kohlenstoffs und Siliciums scharf hervorgehoben. Außerdem sei noch darauf hingewiesen, daß das Silicium neben dem Kohlenstoff das einzige Element ist, das das Bestreben zur Bildung mehratomiger Kerne aufweist. Mehratomige Gruppen des Sauerstoffs im Wasserstoffsperoxyd, des Schwefels in den Thiosäuren und den Polysulfiden, des Stickstoffs im Hydrazin und im Azoimid wurden schon beobachtet. Gleichzeitig aber auch, daß bei diesen Elementen derartige Gruppen unbeständig waren, und dies um so mehr, je komplizierter sie waren.

399. Siliciumchloroform HSiCl_3 . Der Körper, der seinen Namen der Ähnlichkeit seiner Formel mit der des Chloroform HCCl_3 verdankt, entsteht durch Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff auf kristallisiertes Silicium. Es ist eine bei 36° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser zu Siliciumameisensäureanhydrid zersetzt wird $\text{H}(\text{Si} = \text{O}) - \text{O} - (\text{Si} = \text{O})\text{H}$.

Sauerstoffverbindungen des Siliciums.

Man kennt nur ein Siliciumoxyd, das Kieselsäureanhydrid SiO_2 , dem die Orthokieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ entspricht, die in Lösungen vorkommt, und von der man einige unvollkommene Anhydride darstellen kann.

Kieselsäureanhydrid SiO_2 .

Molekulargewicht $n \times 59,94$.

400. Es kommt in ungeheurer Mengen in kristallisiertem und amorphem Zustande vor. Dem ersten gehört der Quarz, in verschiedenen Formen und Farben, und der Tridymit an; dem zweiten der Jaspis, der Achat, der Kiesel, Infusorienerde usw., Opal ist amorphes Kieselsäurehydrat.

Der Quarz ist die wichtigste Modifikation des Kieselsäureanhydrids. Er kristallisiert in hexagonalen, durchsichtigen Prismen, die durch sechseckige Pyramiden begrenzt werden. Im reinen Zustande ist er farblos und durchsichtig und hat dann den Namen Bergkristall. Häufig sind die Kristalle durch Verunreinigungen gefärbt. Der Sand besteht aus