

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Das Atomgewicht des Siliziums. Bei Gelegenheit einer ausführlichen Arbeit über die Silikatanalyse hat E. Jordis¹⁾ gefunden, dass die auf übliche Weise abgeschiedene Kieselsäure auch nach stärkerem Glühen nicht frei von Chlor ist, wengleich sich der Chlorgehalt beim Glühen vor dem Gebläse um etwas (von 1,8 auf 1,5^{0/10}) verringert. Dampft man das chlorhaltige Produkt nun mit Wasser ab und glüht wieder, so lässt sich Chlor darin nicht mehr nachweisen. Daraus schliesst der Verfasser, dass sich beim ersten Abscheiden der Kieselsäure eine glühbeständige Siliziumdioxid-Chlorwasserstoffverbindung gebildet hat, die sich durch Wasser zersetzen lässt. Durch Leitfähigkeitsmessungen, die Jordis mit einem Gemisch von Kieselsäurelösung und Salzsäure vornahm, wurde er in seiner Ansicht bestärkt, teilte seine Resultate auch Julius Meyer mit, der gerade im Verein mit W. Becker eine Arbeit über das Atomgewicht des Siliziums²⁾ veröffentlicht hatte, und machte darauf aufmerksam, dass nach seinen Berechnungen die früher angenommene Zahl 28,4 zu hoch ist und der wahre Wert zwischen 28,10 und 28,24 liegt.

Hierdurch veranlasst ist Meyer³⁾ an eine erneute Bearbeitung dieser Materie herangetreten und hat zunächst die Leitfähigkeitsmessungen von Jordis mit einem Gemisch von Kieselsäurelösung und Salzsäure wiederholt, um vor allem zu ergründen, ob wirklich beim Zusammenbringen dieser beiden Verbindungen eine Reaktion eintritt, die auf die Bildung einer Siliziumdioxid-Chlorwasserstoffverbindung hinweist. Er stellte seine Versuche einmal so an, dass er ein grösseres Leitfähigkeitsgefäss und kleine Elektrodenflächen, und dann so, dass er ein kleines Leitfähigkeitsgefäss und grosse Elektrodenflächen anwandte. Dabei stellte sich heraus, dass im ersten Falle eine Konzentrationsänderung nicht oder nur in sehr geringem Mase eingetreten war. Bei auf die zweite Art angestellten Versuchen zeigte sich zwar eine Konzentrationsänderung der Lösung, doch rührte diese nicht von der Bildung einer neuen Verbindung her, sondern davon, dass durch

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **35**, 16.

2) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **43**, 2510; diese Zeitschrift **44**, 461.

3) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **47**, 45.

die grosse Menge Platinmohr Salzsäure aus der Lösung absorbiert wurde, eine Erscheinung, die schon von Fr. Kohlrausch¹⁾ beobachtet war und die sich nur bei Lösungen von Säuren oder Basen, nicht aber bei solchen von neutralen Salzen konstatieren lässt. 1 g Platinmohr ist, wie K. Kellner²⁾ festgestellt hat, imstande, eine Konzentrationsänderung bis zu 20 und 28,5^{0/10} zu bewirken. Ersetzte Meyer nach einem so ausgeführten Versuche die Flüssigkeit in dem Widerstandsgefäss durch destilliertes Wasser, so wurde die Leitfähigkeit grösser, da von dem Platinmohr so lange von der absorbierten Salzsäure an das Wasser abgegeben wurde, bis sich ein Gleichgewichtszustand bildete. Nachdem sich so herausgestellt hatte, dass beim Zusammenbringen von Kieselsäurelösung und Salzsäure eine Verbindung nicht entsteht, suchte Meyer zu ergründen, woher es kam, dass Jordis in der abgeschiedenen Kieselsäure Chlor fand. Er kam dabei zu derselben Ansicht, wie van Bemmelen³⁾, dass nämlich Salzsäure von der Kieselsäure absorbiert wird und weder durch Auswaschen noch durch Trocknen bei 150⁰ von derselben getrennt werden kann. Dass Jordis fast übereinstimmende Resultate beim Ermitteln des Chlors in der abgeschiedenen Kieselsäure erhielt, auch wenn verschiedene Mengen von Salzsäure bei den diesbezüglichen Versuchen angewandt waren, erklärt sich daraus, dass beim Erhitzen einer Kieselsäurelösung mit Salzsäure⁴⁾ auf etwa 110⁰ ein Gemisch entsteht, das ungefähr 20^{0/10} Salzsäure enthält, und es ist anzunehmen, dass dann bei weiterem Erhitzen der Salzsäuregehalt konstant abnimmt, und dass die aus der geglühten Kieselsäure erhaltenen Mengen Chlor von der angewandten Temperatur abhängen.

Trotzdem sind, wie der Verfasser nachweist, die von Jordis ermittelten Zahlen für Chlor zu hoch, und zwar aus dem Grunde, weil die salzsäurehaltige Kieselsäure in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Und da diese gelösten Spuren nach den Angaben von R. Ruer⁵⁾ beim Erhitzen mit Salpetersäure, wie es zum Abscheiden des Chlors mit Silbernitrat geschieht, wieder ausfallen, werden sie mit dem aus dem wässrigen Auszuge der geglühten Kieselsäure erhaltenen Chlorsilber zusammen gewogen und beeinflussen so die Resultate. Dabei ist die

1) Wiedemann's Annalen **26**, 171, 220.

2) Wiedemann's Annalen **57**, 79.

3) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **36**, 380.

4) Wie konzentriert letztere auch sei.

5) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **43**, 85.

Löslichkeit der mit Salzsäure abgeschiedenen und geglühten Kieselsäure in Wasser gar nicht gering. C. Friedheim und A. Pinagel¹⁾ haben gefunden, dass von nach dreimaligem Abdampfen mit Salzsäure auf 150° erhitzter Kieselsäure 1,69% und selbst nach zwanzigmaligem Abdampfen mit Salzsäure noch Spuren derselben in Lösung gehen. Bei Versuchen, die Meyer in dieser Weise anstellte, sah er die Angaben der genannten Autoren bestätigt. Er fand in dem destillierten Wasser, mit dem er aus Siliziumtetrachlorid durch Eindampfen und Trocknen bei 150° abgeschiedene Kieselsäure behandelt hatte, sowohl Spuren von gelöster, als auch in dem zur Bestimmung des darin enthaltenen Chlors gefällten Chlorsilber Spuren von mitgefällter Kieselsäure.

Nun schritt Meyer zur Untersuchung des Einflusses, den Temperatur und Dauer des Erhitzens auf den Gehalt der Kieselsäure an Salzsäure ausüben. Als Ausgangsmaterial benutzte er reines Siliziumtetrachlorid, dampfte es in einer Platinschale mit destilliertem Wasser ein und trocknete das resultierende Siliziumdioxid bei 150° bis zu konstantem Gewicht. Dasselbe hatte noch einen Gehalt von 0,93% Salzsäure. Dann wurden Portionen davon in einen besonders konstruierten Platintiegel, der schon bei der ersten Bestimmung des Atomgewichts des Siliziums beschrieben ist, gebracht und in einem elektrischen Heräusofen erhitzt. Dabei stellte sich heraus, dass mit steigender Temperatur und vermindertem Gehalt an Salzsäure auch die Löslichkeit der Kieselsäure abnimmt.

Erst wenn die Temperatur 2 Stunden lang auf 1280° gehalten war, konnten in dem wässrigen Auszuge der Substanz weder Chlor noch Kieselsäure nachgewiesen werden. Wie überhaupt die Temperatur auf den Gehalt an Salzsäure wirkt, ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

Temperatur in °C.	Gehalt an Chlor %	Temperatur in °C.	Gehalt an Chlor %
614	0,90	1010	0,50
708	0,89	1105	0,31
805	0,72	1185	0,18
895	0,61	1280	0,05

Bei diesen Versuchen wurde immer eine halbe Stunde erhitzt. Die Dauer des Erhitzens wirkt in folgender Weise auf die Zusammen-

¹⁾ Zeitschrift f. anorgan. Chemie **45**, 410; diese Zeitschrift **45**, 116.

setzung der geglähten Kieselsäure ein, und zwar wurde immer auf 1000° erhitzt.

Zeit	Gehalt an Chlor %	Zeit	Gehalt an Chlor %
30 Minuten . . .	0,52	4 Stunden	0,01
1 Stunde	0,31	5 „	} keine Trübung mit Silbernitrat
1 „ 30 Min. . . .	0,14	6 „	
2 Stunden	0,08	—	—

Hieraus ergibt sich, dass ein 5-stündiges Glühen auf 1000° genügt, um die Kieselsäure vollständig rein zu erhalten. Da nun Meyer und Becker bei ihrer Arbeit über das Atomgewicht des Siliziums die zur Wägung gebrachte Substanz 5—5 $\frac{1}{2}$ Stunden bei ungefähr 1100° gegläht hatten, kommt der erstere zu dem Schluss, dass die damals erhaltene Zahl richtig und nicht durch einen aus einem Gehalt an Salzsäure stammenden Fehler beeinflusst ist. Doch tritt in dem in der vorigen Arbeit berechneten Wert in so fern eine Änderung ein, als bei diesem die neueren Arbeiten über das Atomgewicht des Chlors von Richards und Wells¹⁾ noch nicht berücksichtigt sind. Setzt man für Chlor die von Richards und Wells gefundene Zahl 35,470 ein, so berechnet sich für das Atomgewicht des Siliziums nach der Methode

von Clarke die Zahl	28,251
« Ostwald die Zahl	28,250
« Meyer die Zahl	28,250
Mittel	28,250.

1) Journ. Americ. Chem. Soc. **27**, 459; über dieselben wird in dieser Zeitschrift binnen kurzem berichtet werden.

Berichtigung.

Diese Zeitschrift **44**, S. 213, Z. 15 v. u. liess Barelt statt Barell, ebenso im Autorenregister Band **44**, S. 213, Anmerkung 7) liess Wochenschrift für Brauerei **21** statt **24**.