

Das Atomgewicht des Siliciums.

Von

W. BECKER und JULIUS MEYER.

Mit 4 Figuren im Text.

Das Silicium gehört mit zu den Elementen, deren Atomgewicht schon in der ersten Stelle nach dem Komma mit merklicher Unsicherheit behaftet ist. Trotzdem das Silicium uns in der Natur auf Schritt und Tritt begegnet, trotzdem es eine so überaus wichtige Rolle in der Natur spielt, haben sich nur sehr wenig Forscher mit der Bestimmung des Atomgewichtes dieses Elementes beschäftigt. Es war daher wohl angebracht, eine Neubestimmung des Atomgewichtes des Siliciums vorzunehmen. Denn von den älteren Untersuchungen entspricht keine den Anforderungen, welche die heutige Chemie an die Bestimmung dieser Konstanten stellt, und die letzte Arbeit, von THORPE und YOUNG, hat einen Wert geliefert, der wohl der Revision wert ist. Überdies hatte die Intern. Atomgewichtskommission zu einer Neubestimmung aufgefordert. Da uns schliesslich das Konsortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg mehrere Kilogramm eines ausserordentlich reinen Siliciumtetrachlorids zur Verfügung stellte, so haben wir mit Benutzung aller Hilfsmittel der modernen Chemie eine neue Untersuchung ausgeführt.

Der Ausführung der Experimente zur Bestimmung des Atomgewichtes sowohl des Siliciums, als auch einiger anderer Elemente, welche der eine von uns schon früher ausgeführt hat,¹ lagen folgende leitende Gedanken zugrunde. Es handelt sich bei den Atomgewichtsbestimmungen in erster Linie um die Messung der Gewichtsmengen von Substanzen vor und nach einer Reaktion. An dieser Reaktion sind ausser dem zu bestimmenden Elemente auch noch andere beteiligt, welche nachher bei der Auswertung des Atom-

¹ JULIUS MEYER, *Z. anorg. Chem.* 31, 391; 36, 313; *B. B.* 35, 1591.

gewichts wieder auftreten. Man muß daher stets darauf hinzielen, daß in den zu messenden Substanzmengen, deren Reinheit, Homogenität u. s. w. von der Kunst des Chemikers abhängt, nur noch solche Elemente vorkommen, deren Atomgewichte möglichst genau bekannt sind. Leider verfügen wir nur über sehr wenige Elemente, deren Atomgewichte, in deren Werten die zweite Dezimale noch einigermaßen sicher ist. In der vorliegenden Untersuchung setzen wir unter Berücksichtigung, daß CLARKE, STAS, OSTWALD, VON DER PLAATS, THOMSEN, SEBELIEN und HINRICHS je nach Art der Berechnung mit Rücksicht auf Fehler u. s. w. etwas voneinander abweichende Werte erhalten haben, mit Bezug auf die Sauerstoffbasis

$$\begin{aligned} \text{O} &= 16, \\ \text{Ag} &= 107.93, \\ \text{Cl} &= 35.45, \\ \text{Br} &= 79.95. \end{aligned}$$

Eine weitere Bedingung der Erhöhung der Sicherheit der Resultate ist, daß von diesen Elementen nur wenige in den Ausgangs- und Reaktionsprodukten enthalten sind. Denn mit jedem neuen Elemente wird auch eine neue Unsicherheit in die zu bestimmende Zahl hineingetragen. Man arbeitet daher am vorteilhaftesten, wenn man aufser dem zu bestimmenden Elemente nur noch Sauerstoff und ev. eins der genau bestimmten Elemente benutzt. Diese Forderung ist auch in unserer Untersuchung erfüllt, da neben Silicium und Sauerstoff nur noch Chlor auftritt. Hat man ferner die Wahl zwischen mehreren Elementen, deren Atomgewicht gleichmäfsig genau bestimmt worden ist, so muß man die Auswahl so treffen, daß die Versuchsfehler möglichst gering werden. Wir hatten die Wahl zwischen Siliciumtetrachlorid und Siliciumtetrabromid, welches von THORPE und YOUNG benutzt worden ist. Auf Grund der Fehlerrechnung haben wir das Chlorid in Arbeit genommen.

Setzen wir nämlich die Menge des Halogen gleich A , die des Sauerstoffs gleich B , und geben ferner a Teile der Siliciumhalogenverbindung p Teile Siliciumdioxyd, so ergibt sich das Atomgewicht des Siliciums aus der Proportion

$$(X + A) : (X + B) = a : p.$$

Setzen wir nun das aus den Messungen hervorgehende Verhältnis $\frac{p}{a} = v$, so wird

$$X = \frac{vA - B}{1 - v}$$

Ist der absolute Fehler des Atomgewichts gleich dX , so ist der relative $F = \frac{dX}{X}$ und zwar ergibt sich

$$F = \frac{dX}{X} = \frac{A - B}{(1 - v)(Av - B)} \cdot dv$$

Da A und B konstant sind, so hängt der Fehler nur von v ab. Da aber $v = \frac{\text{Si} + B}{\text{Si} + A}$ ist, so ist die Größe des Fehlers zuletzt doch auf diese beiden Konstanten zurückzuführen. Die OSTWALDSche Ansicht,¹ daß A und B möglichst verschieden zu wählen sind, um den Fehler zu einem Minimum zu machen, ist jedoch nicht richtig. Setzen wir nämlich, um einen Überblick über die Abhängigkeit des relativen Fehlers von A und B zu gewinnen, Si gleich einer Konstanten, so wird

$$F = \frac{dX}{X} = \frac{\text{Si} + A}{\text{Si}(A - B)} dv.$$

Die Bedingungen dafür, daß F ein Minimum wird, ergeben sich leicht aus der Maxima- und Minimaxrechnung. Es sei hervorgehoben daß es nicht allein auf die Differenz $(A - B)$ ankommt, wie OSTWALD meint, sondern auch auf das Verhältnis von $\text{Si}:A$ und $\text{Si}:(A - B)$. Setzen wir in der Gleichung für den relativen Fehler des Atomgewichts die Werte für Chlor und Brom ein, so ergibt sich

$$F = 9 \cdot dv$$

$$F = 15 \cdot dv,$$

d. h., wird bei der Bestimmung des Verhältnisses von Siliciumtetrachlorid zum Dioxyd ein Fehler von 1⁰/₀ gemacht, so tritt das Atomgewicht mit einem Fehler von 9⁰/₀ auf, während beim Siliciumtetrabromid der Fehler sogar das Fünfzehnfache erreicht. Es ist also aus diesen Grunde unbedingt das Chlorid dem Bromid vorzuziehen.

Eine weitere Forderung bei der Bestimmung von Atomgewichten ist, daß die chemischen Reaktionen möglichst glatte und einfache, in einem einzigen Prozesse verlaufende sind. Daher ist die Bildung von

¹ W. OSTWALD, Lehrb., 2. Aufl., I, S. 25.

Zwischenprodukten zu vermeiden, die etwa isoliert und von neuem umgesetzt werden müssen.

Eine direkte Bestimmung ist ferner einer indirekten vorzuziehen. Denn es ist unzweifelhaft vorteilhafter, wenn die Verbindung des zu bestimmenden Elementes in eine andere umgesetzt wird, die wiederum das in Frage kommende Element enthält und gewogen wird, als wenn der andere oder die anderen Bestandteile der Ausgangsverbindung auf irgendwelche Weise bestimmt werden und aus ihrer Menge dann das Atomgewicht zurückberechnet wird. Daher sind z. B. die Atomgewichtsbestimmungen des Si, welche auf der Bestimmung des Gehaltes des Tetrachlorids von Cl beruhen, mit einer größeren Unsicherheit behaftet als solche, wo das Tetrachlorid und das daraus entstehende Dioxyd gewogen werden.

Was nun schliesslich die Methode der Analyse anbetrifft, so hat die Gewichtsanalyse wohl stets den Vorzug. Denn die andern Methoden, welche auf Titrations, Messungen von Gasvolumen u. s. w. beruhen, sind ja nur indirekte Wägungsanalysen, weil der Herstellung von Titrierlösungen, der Feststellung der Gasvolumina u. s. w. stets Wägungen zugrunde liegen. In unserm Falle verbot sich eine Titration auch aus dem Grunde, weil die entstehende Kieselsäure den Endpunkt der Titration der entstandenen Salzsäure nicht mit voller Schärfe erkennen läßt. Aus demselben Grunde erhielten auch THORPE und YOUNG kein einwandfreies Resultat bei der Umsetzung des SiBr_4 in AgBr durch Titration.

Die Versuche, das Atomgewicht des Siliciums zu bestimmen, gehen schon weit zurück. Die erste planmäßige Untersuchung hat BERZELIUS¹ ausgeführt, während die ersten verwertbaren Daten von JOHN DAVY herrühren. BERZELIUS bestimmte im Siliciumeisen, das er durch Zusammenschmelzen von Eisen, Kieselsäureanhydrid und Kohlenstoff erhalten hatte, die bei der Auflösung entstehende Menge Siliciumdioxyd. Der Gehalt des Siliciumeisens an Silicium wurde auf einem ziemlich umständlichen Wege durch Bestimmung des Eisens, des Kohlenstoffs u. s. w. ermittelt. Bei einer derartig komplizierten Methode ist es natürlich auch nicht weiter wunderbar, wenn die Resultate voneinander in weiten Grenzen differieren. Aus seinem ersten Versuche berechnet er, daß das Kieselsäureanhydrid

¹ J. BERZELIUS, *Gilb. Ann.* **36** (1810), 89; **40** (1812), 265. — *Schweigg.* **23** (1818), 277.

² J. DAVY, *Schweigg.* **11**, 215. Anmerk.

38 % Si und 62 % O enthalte.

Daraus ergibt sich das Atomgewicht des Si = 19.61. BERZELIUS nahm mit Recht an, daß der Sauerstoffgehalt zu hoch gefunden sei, und machte eine neue genauere Bestimmung auf ganz analoge Weise. Das Resultat war, daß 54.66 Teilen Silicium im Kieselsäureanhydrid 45.34 Teile Sauerstoff entsprechen. Daraus folgt Si = 26.32. Nach Anbringung einer Korrektur gehen diese Werte über in 51.5 Si, 49.5 O und Si = 30.50.

In einem anderen Versuche erhielt BERZELIUS

52.25 Si. 47.75 O und Si = 29.00.

Die nächsten Bestimmungen rühren von STROHMEYER¹ her. Er schlug denselben Weg wie BERZELIUS ein und fand nach mehreren Analysen in den verschiedenen Varietäten des Siliciumeisens folgenden Gehalt an

	I	II	III	IV _α	IV _β
Fe	85.3528	87.4306	91.1526	95.2119	96.1782
C	5.3957	4.6000	3.3644	2.0846	1.0800
SiO ₂	20.1445	17.3161	12.5441	6.5303	4.8090.

Die sich hieraus ergebenden Werte liegen zwischen 20 und 42.6. STROHMEYER faßt die Versuche IV_α und IV_β zusammen, woraus sich dann im Mittel der Gehalt des Siliciumdioxids an Si zu 46.0069 ergibt. Si = 27.247.

Einige Jahre später veröffentlichte BERZELIUS² neue Versuche. Er behandelte Kieselsäure nach dem Vorgange J. DAVYS mit Flußsäure und suchte die Zusammensetzung der Siliciumfluorwasserstoffsäure zu bestimmen. Die Resultate fielen sehr verschieden aus. Auf 100 Teile Flußsäure kamen 128—147 Teile Kieselsäure. Das Atomgewichts des Si läßt sich natürlich aus derartig differierenden Werte nicht mit Sicherheit berechnen.

BERZELIUS analysierte nun ein Tonerdesilikat, das er durch Zusammenschmelzen von Tonerde und Kieselsäure und kohlen-saurem Kali dargestellt hatte. Der Sauerstoffgehalt des Kieselsäureanhydrids ergibt sich daraus zu 50.359, entsprechend Si = 31.6.

Schließlich analysierte der unermüdliche Forscher noch einen sehr reinen Ichtyoptalm von Utö. Aus zwei Versuchen ergab sich

¹ STROHMEYER, *Gilb. Ann.* **37**, 335; **38**, 329.

² BERZELIUS, *Schweigg. J.* **23**, 277.

	Si	49.641	49.716
	O	50.359	50.284
	SiO ₂	100.000	100.000

und daraus das Atomgewichts des Si zu 31.28 und 31.37.

Nicht bessere Resultate erzielte BERZELIUS schliesslich bei der direkten Oxydation des Siliciums.¹ Die sich hierbei ergebenden Werte liegen zwischen 29.5 und 30.4.

Der nächste Forscher, der sich mit der Atomgewichtsbestimmung des Si abmühte, war PELOUZE.² Er schlug einen neuen Weg ein und bestimmte den Gehalt des SiCl₄ an Chlor. Das abgewogene Chlorid wurde in ein Fläschchen eingeschmolzen und durch heftiges Schütteln in einer Silberlösung von bekanntem Silbergehalt zerbrochen. Wenn die Reaktion vorbei war, wurde die Silberlösung zu Ende titriert. Die Resultate waren folgende:

2.9595 g Ag	wurden gefällt durch	1.167 g SiCl ₄
3.6850 g Ag	„ „ „	1.454 g „

Daraus ergibt sich als Mittel beider Versuche Si = 28.46. Es ist jedoch zu beachten, daß dieses Resultat das Mittel von zwei nicht unerheblich differierenden Werten ist, 28.399 und 28.521. Ferner hat PELOUZE mit recht minimalen Mengen gearbeitet und wahrscheinlich ein nur mäßig reines Produkt in den Händen gehabt. Allzu großen Wert können wir also diesem Resultat nicht beilegen.

Etwas niedrigere Werte hat dann DUMAS³ erhalten, als er SiCl durch Wasser zersetzte und die entstandene Salzsäure durch Silberlösung fällte und wog.

2.899 g SiCl₄ gaben 7.3558 g AgCl.

Nach sorgfältiger Reinigung des Ausgangsmaterials ergaben

1.242 g SiCl ₄	3.154 g AgCl
3.221 g „	8.1875 g „

Daraus folgt Si = 28.12 und 27.88.

Eine Kritik dieser Arbeit erübrigt sich wohl, da die beiden gefundenen Werte zu sehr voneinander abweichen.

¹ J. BERZELIUS, Lehrbuch, 3 (1827), 118.

² PELOUZE, *Compt. rend.* 20 (1845), 1047; *Journ. prakt. Chem.* 35, 73.

³ DUMAS, *Ann. chim. phys.* 55, 129.

Im Jahre 1861 publizierte J. SCHIEL¹ eine Abhandlung, welche zwei Versuche zur Bestimmung des Atomgewichts des Si enthält. SCHIEL erhielt aus

1.9830 g SiCl₄ 6.695 g AgCl,

woraus sich Si = 28,279 ergibt. Die Übereinstimmung der beiden Werte 28.249 und 28.308 ist eine recht gute. SCHIEL sagt jedoch nichts über die Reinheit des verwendeten Chlorsiliciums. Ferner sind die verbrauchten Mengen sehr gering. Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass SCHIEL die ammoniakalische wässrige Lösung des Siliciumtetrachlorids bis fast zum Sieden erhitzt hat. Es ist fraglich, ob ihm hierbei nicht etwas Salzsäure entwichen ist, wodurch dann für Si ein zu hohes Atomgewicht resultieren würde.

Die letzte Bestimmung des Atomgewichts des Siliciums wurde von THORPE und YOUNG¹ ausgeführt. Sie zersetzten Siliciumtetrabromid durch Wasser und wogen das entstandene Siliciumdioxid. Das Siliciumtetrabromid siedete bei 153° und war klar und farblos. Es wurde mittels eines komplizierten Apparates in kleine gewogene Kölbchen gefüllt, die dann in einer gröfseren verschlossenen Glasflasche zertrümmert wurden. Es ist zu bemerken, dass die Reinheit des Bromids angezweifelt werden muss. Denn bei dem komplizierten Umfüllen in die kleinen Kölbchen kommt dasselbe in der Siedehitze mit Gummistoffen usw. in Berührung, wodurch unzweifelhaft Verunreinigungen entstehen. Wie wir gefunden haben, wird Gummi durch Chlorsilicium sogar in der Kälte binnen kurzer Zeit angegriffen. THORPE und YOUNG wiegen ferner die Glassplitter des zertrümmerten Kölbchens zurück, nachdem dieselben von anhaftender Kieselsäure befreit worden waren. Nach unsern Erfahrungen ist eine solche Reinigung aber ganz ausserordentlich schwierig, wenn nicht unmöglich. Hierfür spricht auch, dass die beiden englischen Forscher stets Differenzen zwischen dem ursprünglichen Gewichte und dem des zertrümmerten Fläschchens gefunden haben. Die Gewichtsmengen des angewendeten Bromsiliciums bewegen sich zwischen 6 und 15 g, die Gewichtsmengen des erhaltenen Siliciumdioxids zwischen 1 und 2.7 g. Neun Versuche ergaben folgende Resultate:

¹ THORPE und YOUNG, *Chem. Soc.* 1887, 576.

bei H = 1	28.347		28.325
	28.303		28.429
	28.347		28.366
	28.352		28.364.
	28.243		

Das Mittel daraus ist nach der OSTWALDSchen Methode 28.332 Auf die Sauerstoffbasis umgerechnet ergibt sich nach der OSTWALDSchen Methode 28.443, nach der in der vorhergehenden Abhandlung angegebenen Methode des einen von uns 28.395, während die CLARKESchen Methode 28.408 ergibt. Die Bestimmung von THORPE und YOUNG ist bisher als die beste betrachtet worden und mit Recht. Auf ihre Mängel haben wir soeben und weiter vorn hingewiesen.

Das Siliciumtetrachlorid, welches uns in liberalster Weise vom Konsortium für Elektrochemische Industrie in Nürnberg zur Verfügung gestellt worden war, war laut Angabe frei von Eisen und Chlor. Es befand sich in zugeschmolzenen Flaschen von ungefähr 1 kg Inhalt. Die Flüssigkeit war vollkommen klar, bis auf die eine Flasche, in welcher einige trübe Teilchen umherschwebten, deren Natur jedoch nicht festgestellt werden konnte. Der Siedepunkt lag konstant bei 56.5°. Um eine Reihe von Versuchen ausführen zu können, wurde das Siliciumtetrachlorid in mehrere Portionen geteilt. Zu diesem Zwecke wurden vier hintereinander geschaltete \sqcap -förmige Röhren von je zirka 250 ccm Inhalt sorgfältigst durch Erwärmen und Durchleiten von Luft, die durch konz. H_2SO_4 und P_2O_5 gegangen war, getrocknet. Dann wurde die Spitze einer Siliciumtetrachloridflasche angefeilt und durch sauberen Vakuummischlauch mit der ersten Röhre verbunden, während hinter der vierten noch die Trockenmittel lagen. Nun wurde das Siliciumtetrachlorid durch Erwärmen in einem Wasserbade in die Röhren hineindestilliert und auf alle vier gleichmäÙig verteilt. Dann wurden die Röhren abgeschmolzen und nach Bedarf geöffnet.

Um einen Anhaltspunkt für die Reinheit der Ausgangssubstanz zu haben, stellten wir von diesen noch nicht absolut reinen Chlor-silicium den Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen fest. Als große Schwierigkeit stellte sich uns da die überaus große Reaktionsfähigkeit der Verbindung mit Wasser entgegen. Zu mehreren annähernd übereinstimmenden Resultaten gelangten wir endlich auf folgende Weise. Eine Barometerröhre wurde sorgfältigst durch Er-

wärmen u. s. w. getrocknet. Dann wurde sie rasch mit Quecksilber gefüllt, das längere Zeit mit Phosphorpentoxyd geschüttelt worden war. Inzwischen wurde unter den später zu beschreibenden Vorsichtsmafsregeln SiCl_4 in kleine Kügelchen gefüllt, die in Kapillaren ausliefen, welche am Ende rechtwinklig gebogen waren. Diese umgebogene Kapillare wurde nun vorsichtig unter den Quecksilbermeniskus in den Anfang der Röhre gebracht und abgebrochen, während das Chlorsilicium durch Erwärmen mit einem Mikrobrenner aus dem Kügelchen in das Barometer hineingetrieben wurde. War das Quecksilber nicht absolut trocken, so stiegen dann Chlorwasserstoffblasen auf, die den Quecksilbermeniskus rapide sinken liefsen. Denn aus 1 Vol. SiCl_4 entwickeln sich 4 Vol. HCl . Die Temperatur wurde durch einen Kühler reguliert, der über das Barometerrohr gezogen war. Die beiden Resultate sind in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle 1.

Temp.	I.	II.
0°	11.5	11.7 cm
5	13.2	13.5
10	14.9	15.1
15	17.4	17.6
20	21.5	21.7
25	26.1	26.2
56.9	76	76

Die Änderung der Dampfspannung mit der Temperatur ergibt sich aus folgender Kurve.

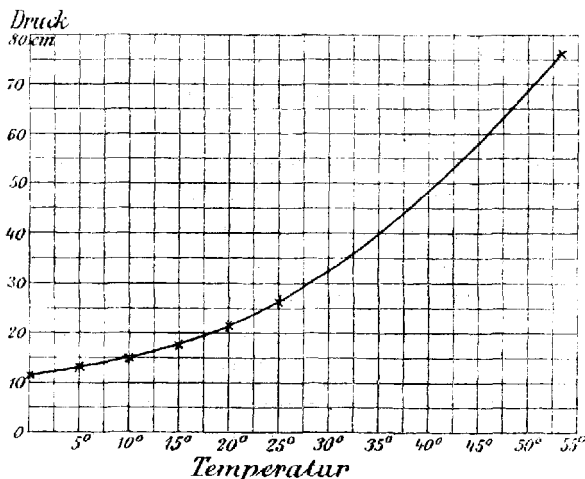


Fig. 1.

Die von uns gefundenen Werte der Dampfspannung des Siliciumtetrachlorids sind bedeutend niedriger als die von THORPE¹ gefundenen. Wir führen dies darauf zurück, daß jene Forscher ein durch Chlorwasserstoff verunreinigtes Präparat in den Händen hatten, wodurch nach unseren Beobachtungen die Tension rapide wächst. Aus unseren Daten läßt sich aber erkennen, daß unser noch nicht absolut reines Chlorsilicium schon ein außerordentlich reines Produkt sein mußte.

Die Entfernung des Chlorwasserstoffes aus dem Siliciumtetrachlorid scheint keine leichte Sache zu sein. Nehmen wir an, und es spricht manches für diese Annahme, daß sich der Chlorwasserstoff mit dem Siliciumchlorid in geringer Menge zu einer Siliciumchlorwasserstoffsäure verbindet, so muß dieselbe außerordentlich leicht in ihre Komponenten dissoziieren. Deshalb wird man auch bei der Destillation keine merklichen Temperaturerniedrigungen finden und andererseits wird die gasförmige Salzsäure im Destillat wieder absorbiert werden. Da es also zweifelhaft war, ob die letzten Spuren von Chlorwasserstoff durch Destillation zu entfernen wären, haben wir uns nach einer andern Reinigungsmethode umgesehen und haben schließlich die Ausfriermethode benutzt. Da der Gefrierpunkt des Siliciumtetrachlorids unbekannt war, wurde anfangs als Gefriermittel feste Kohlensäure benutzt. Als diese durchaus nicht wirkte, gingen wir zu einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther über und benutzten endlich flüssige Luft, die uns zu diesem Zwecke freundlichst von Herrn Geh. Rat Prof. Dr. LADENBURG überlassen war. Der Apparat, in welchem das reine Siliciumtetrachlorid dargestellt wurde, ist in Fig. 2 angegeben.

Der Gefrierapparat wurde sorgfältig mit Salzsäure ausgekocht. Die Hähne waren mit Terpentinöl und gepulvertem Bimstein von uns nachgeschliffen und mit Alkohol und Äther entfettet. Das Trocknen wurde durch Erwärmen, Evakuieren und Aufbewahren über Phosphorperoxyd besorgt. Um den Apparat zu füllen, wurde er evakuiert und durch ein gereinigtes Stück Vakuumschlauch mit einer der SiCl_4 enthaltenden Röhren verbunden, von der ein minimales Stückchen der Spitze angefeilt und abgebrochen war. Wurde dann der obere Hahn des Gefriergefäßes geöffnet, so füllte sich der untere Teil sehr schnell mit Siliciumtetrachlorid an. Bei genügender Füllung wurden beide Hähne abgedreht. Dann wurde die Chlor-

¹ THORPE, *Soc.* 37, 327.

siliciumröhre entfernt und die Kugel noch gut evakuiert. Darauf wurde der ganze Apparat, mit einem Luftmantel versehen, in die flüssige Luft getaucht, wie es die Fig. 2 darstellt. Die Kristallisation des Siliciumtetrachlorids geht sehr schön vor sich und die genannte Flüssigkeit wurde während desselben von uns durch fleißiges Drehen in Bewegung gehalten. Nachdem ungefähr $\frac{9}{10}$ der Flüssigkeit erstarrt waren, wurde der Apparat rasch herausgenommen, auf den Kopf gestellt und dann wurde der untere Hahn geöffnet. Das Vakuum der Kugel zog die flüssigen Reste rasch heraus. Nach Abschluss des Hahnes wurden diese unreinen Reste beseitigt, die Kugel wiederum evakuiert und das Ausfrieren noch einmal mit der inzwischen geschmolzenen Kristallmasse vorgenommen. Wir versuchten nun, den Schmelzpunkt des Siliciumtetrachlorids festzulegen. Da das Hineinführen der Drähte des Thermoelements in die gefrorene Masse sich von selbst verbot, so behelfen wir uns auf folgende Weise. Die Drähte wurden um den Gefrierapparat derartig gelegt, daß die Lötstelle sich unter dem Apparate befand, während das Ganze mit etwas flüssiger Luft im WEINHOLDSchen Gefäße stand. Gegen Wärmestrahlung von oben war der ganze Apparat durch viel Watte u. s. w. isoliert. Nachdem die flüssige Luft verdampft war, wurde der Gang der Temperatur mit fortschreitender Zeit bestimmt. Die Resultate sind in folgender Kurve enthalten.

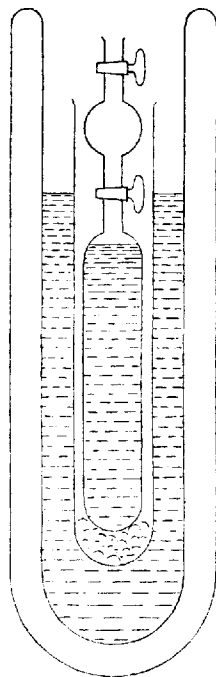


Fig. 2.

Bei -89° ist die Temperatur fast acht Minuten konstant, so daß wir diese als die Schmelz-, resp. Gefrieretemperatur des Siliciumtetrachlorids betrachten müssen.

Das auf diese Weise gewonnene Siliciumtetrachlorid muß unbedingt als ein außerordentlich reines Produkt betrachtet werden, in welchem das Vorhandensein von HCl , Si_2Cl_6 usw. nicht anzunehmen ist.

Es galt nun eine Methode ausfindig zu machen, nach der sich das Siliciumtetrachlorid glatt zersetzen läßt. Wir haben eine große Anzahl von Vorversuchen mit den verschiedenartigsten Apparaten im Laufe des letzten Jahres gemacht und dabei ziemlich viel Sili-

ciumtetrachlorid verbraucht, bis wir einen sichern Weg gefunden hatten, der von den älteren Methoden etwas abweicht. Das Siliciumtetrachlorid wurde in kleine Kügelchen gefüllt, die in einem verschließbaren Platintiegel unter Eiswasser zertrümmert wurden. Dann wurde das Ganze getrocknet und gewogen.

Das Umfüllen des Chlorsiliciums war mit Schwierigkeiten verbunden. Denn zu der von THORPE und YOUNG angewendeten Apparatur hatten wir kein großes Zutrauen. Wir behielten uns

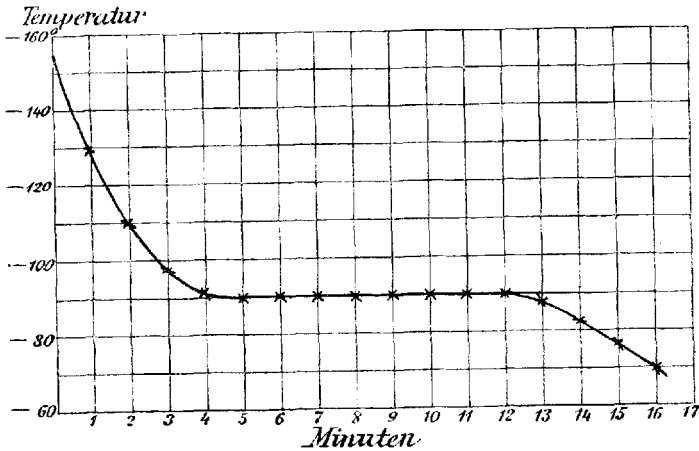


Fig. 3.

daher auf folgender Weise. Es wurde eine größere Anzahl von recht dünnwandigen Glaskügelchen geblasen, die in eine ziemlich enge, mit einer Verjüngung versehene Röhre von 4—5 cm Länge ausliefen. Diese Kügelchen wurden längere Zeit mit starker Salzsäure ausgekocht, mit destilliertem Wasser ausgespült und gereinigt, dann im Trockenschranke über Phosphorpenoxyd getrocknet und gewogen. Die Wägungen wurden auf einer BUNGESchen Wage, welche die fünfte Dezimale zu interpolieren gestattete, mit einem neuen, genau kalibrierten Gewichtssatze ausgeführt, dessen Grammstücke platinirt waren, während die Gewichtsstücke von 1 g abwärts aus Quarz bestanden. Die zu wägenden Körper wurden ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde im Exsikkator in das Wägezimmer und dann noch $\frac{1}{2}$ Stunde in die Waage selbst gestellt.

Um nun die Glaskügelchen zu füllen, wurde der Boden eines sehr geräumigen weiten Becherglases mit Phosphorpenoxyd gefüllt. Darüber befand sich ein Drahtnetz mit Fließpapier. Das Gefrier-

gefäßs mit dem gereinigten Siliciumtetrachlorid wurde unterhalb des unteren Hahnes angefeilt und in das trockene Becherglas gestellt. Dann wurde die Röhre eines Kügelchens mit sauberem, getrocknetem Kautschukschlauch überzogen, die Kugel des Gefriergefäßes an der angefeilten Stelle in der trocknen Luft des Becherglases abgebrochen und rasch mit dem Kautschukschlauch des Kügelchens überzogen, so daß Glas an Glas stiefs. Eine Raumentwicklung wurde hierbei nicht bemerkt, so daß das Eindringen feuchter Luft in den Apparat ausgeschlossen ist. Sollte aber, entgegen unserer Beobachtung,

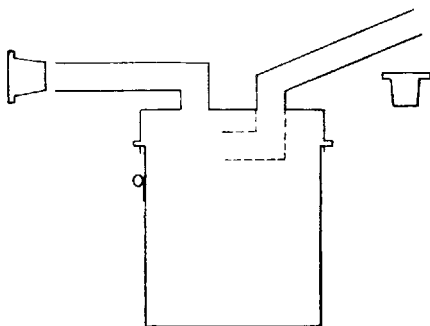


Fig. 4.

Feuchtigkeit in dem Momente des Abbrechens und Verschließens eingedrungen sein, so kann dies nur eine ganz minimale Menge gewesen sein, welche bei der großen Menge des Siliciumtetrachlorids nicht in Betracht kommt. Das Kügelchen wurde nun fast völlig mit der Substanz gefüllt und das Ansatzröhrchen durch geeignetes Halten von der Flüssigkeit befreit. Dann wurde die verjüngte Stelle mit einem Mikrobrenner vorsichtig erwärmt, um das Tetrachlorid zu vertreiben, und rasch zugeschmolzen. Die Abschmelzstellen zeigten einige Male etwas inneren Beschlag, wahrscheinlich von SiO_2 herrührend. Derartige Röhrchen wurden dann verworfen. Das abgeschmolzene Stückchen der Röhre, das noch im Schlauch saß, wurde nun etwas herausgezogen und dann ebenfalls mit dem Mikrobrenner erwärmt, um das Tetrachlorid daraus zu vertreiben. War dies geschehen, was sich bequem beobachten läßt, so wurde das Röhrchenende herausgezogen, während der Kautschukschlauch mit den Fingern hinter ihm abgequetscht wurde. Dann wurde ein neues Kügelchen eingeführt und wie oben gefüllt und abgeschmolzen. Das Zertrümmern der gewogenen Kügelchen gestaltete sich einfacher, als wir geglaubt hatten. Wir benutzten den Platintiegel,

den der eine von uns schon bei der Atomgewichtsbestimmung des Fluors benutzt hatte.

Dieser Tiegel wurde zur Hälfte mit reinem Wasser gefüllt, das wir durch sorgfältiges Destillieren gewonnen hatten und von dem 150 ccm beim Abdampfen in einer Platinschale einen kaum wägbaren Rückstand hinterließen. Da der Platintiegel ungefähr 30 ccm Inhalt hat und zur Hälfte gefüllt wurde, haben wir die Bestandteile des Wassers vernachlässigt. In das Wasser wurde nun ein Kügelchen mit Chlorsilicium gebracht und der Tiegel in eine Kältemischung von feingestossenem Eis und Salz gestellt. Wenn sich im Innern des Tiegels eine genügende Eisschicht gebildet hatte, wurde die Spitze des Kügelchens vorsichtig angefaßt und dies auf dem Boden des Tiegels zerdrückt. Eine Reaktion trat hierbei nicht ein. Denn nach unsern Beobachtungen reagiert das Siliciumtetrachlorid entgegen älteren Anschauungen mit eiskaltem Wasser nur ganz langsam. Man sieht, wie das Tetrachlorid noch lange Zeit nach dem Zerdrücken der Kugel ruhig auf dem Boden des Tiegels liegt. Sorgt man allerdings nicht für gute Kühlung, so wird die bis dahin außerordentlich langsam verlaufende Reaktion heftiger und schliesslich spritzt Wasser usw. hinaus. Ferner bilden sich bei ungenügender Kühlung auf dem Grunde des Bodens kleine Kügelchen von Tetrachlorid, die von einer Schicht Kieselsäure eingehüllt sind. Diese Tröpfchen steigen dann mitunter auf, zerplatzen an der Oberfläche und lassen etwas Chlorid verdampfen. Derartige verunglückte Versuche wurden natürlich immer verworfen.

War das Zertrümmern des Kügelchens glatt vor sich gegangen, so wurde der Tiegeldeckel fest aufgesetzt und nur der eine Stopfen der Röhren abgenommen. Nachdem der Tiegel ungefähr eine Stunde lang in der Kältemischung gestanden hatte, war die grösste Menge der Substanz umgesetzt und das Wasser in eine gallerartige Masse verwandelt. Der Tiegel wurde daher nun in Eiswasser gesetzt und so langsam auf mittlere Temperatur gebracht. Dann wurde er gesäubert und in einem Luftbade mit steigender Temperatur getrocknet, wobei die Platinstöpsel natürlich entfernt waren. Zum Schlufs wurde der Tiegel, wenn aus den Röhren kein Wasserdampf und keine Salzsäure mehr entwich, bis zur Gewichtskonstanz geglüht, die fast immer schon beim zweiten Glühen erreicht war. Die Farbe des Siliciumdioxyd im Tiegel war stets eine schneeweiße. Es bildete eine lockere Masse, die sich leicht zerdrücken liefs.

Die Reinigung des Tiegels erfolgte ziemlich leicht durch Behandeln der Glas- und Dioxystreste mit Flußsäure und heißer Salze. Bemerkenswert ist, daß die Flußsäure den Tiegel in geringem Maße angriff, da nach jeder Reinigung mit Fluorwasserstoffsäure das Gewicht in der vierten Dezimale um einige Einheiten abnahm. Die Widerstandsfähigkeit des Platins scheint überhaupt etwas überschätzt zu werden und es sollen demnächst diesbezügliche Versuche, welche noch im Gange sind, veröffentlicht werden.

Wir geben nun in folgender Tabelle die abgewogenen Chlor-siliciummengen und die daraus resultierenden Siliciumdioxymengen.

Tabelle 2.

1.	4.16458 SiCl ₄	1.47538 SiO ₂
2.	4.69275	1.66238
3.	4.91593	1.74134
4.	5.37080	1.90273
5.	5.93593	2.10280
6.	6.73160	2.38475
7.	7.15888	2.53505
8.	7.82262	2.77131
	<hr/> 46.79309	<hr/> 16.57574

Wir haben noch eine Anzahl Versuche mit größeren Substanzmengen gemacht, bis 15 g. Dafür reichte jedoch unser Platintiegel nicht aus und die Resultate waren wegen Salzsäureentwicklung usw. während des Umsetzens mit Wasser nicht einwandfrei. Deshalb haben wir sie hier nicht mit aufgenommen.

Um die gefundenen Gesichtsmengen auf das Vakuum umzurechnen, wurde das spez. Gewicht des Siliciumtetrachlorids gleich 1.52 und das des Siliciumdioxys gleich 2.1 gesetzt.

Dann ergibt sich nach bekannten Formeln

Tabelle 3.

	SiCl ₄	SiO ₂	% Si	Si
1.	4.16733	1.47597	16.596	28.215
3.	4.69585	1.66304	16.593	28.209
2.	4.91918	1.74204	16.590	28.203
4.	5.37434	1.90349	16.597	28.218
5.	5.93985	2.10364	16.594	28.211
6.	6.73605	2.38570	16.595	28.213
7.	7.16361	2.53606	16.577	28.176
8.	7.82779	2.77242	16.596	28.216
	<hr/> 46.82400	<hr/> 16.58236		

Wir haben aus jedem Versuche das Atomgewicht des Siliciums und daraus noch den Prozentgehalt des Siliciumtetrachlorids an Silicium berechnet, um einen Überblick über die Abweichungen der Werte zu haben. Bis auf Versuch 7 ist die Übereinstimmung eine sehr befriedigende. Da aber bei der Ausführung dieses Versuches keinerlei Unregelmäßigkeiten bemerkt worden waren, so haben wir uns nicht veranlaßt gesehen, ihn zu streichen. Was nun die Berechnung des besten Wertes aus diesem Versuche anbetrifft, so haben wir alle drei Methoden angewendet, welche in der vorhergehenden Abhandlung behandelt worden sind.

Die Methode von CLARKE gibt uns das arithmetische Mittel aller Einzelversuche: $\text{Si} = 28.208$.

Die OSTWALDSche Methode liefert uns das Resultat der Summen des Chlorids und des Dioxys: $\text{Si} = 28.206$.

Die dritte Methode endlich, mit Berücksichtigung sämtlicher Versuchsfehler, liefert: $\text{Si} = 28.207$.

Die gute Übereinstimmung der Resultate dieser drei Methoden deutet darauf hin, daß die Versuchsfehler auf ein Minimum reduziert waren. Wir setzen daher, in bezug auf die Sauerstoffbasis

$$\text{Si} = 28.21.$$

Um diesem Werte noch gröfsere Sicherheit zu verleihen, soll noch eine neue Methode zur Bestimmung des Atomgewichtes des Siliciums ausgearbeitet werden, bei der nicht von den so schwer zu behandelnden Halogenverbindungen ausgegangen wird.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1904.
