

18,8 und 19,4 pCt. S. Besondere quantitative Prüfungen ergaben die Abwesenheit von Stickstoff (0,39 pCt. N). Der Körper lässt sich gegen 220° theilweise unverändert destilliren; jedoch tritt dabei immer Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf, während schliesslich ein braunes Harz zurückbleibt. Das Destillat besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch; aus demselben lassen sich durch wiederholtes Krystallisiren wieder den ursprünglichen entsprechende, fast weisse Krystalle erhalten. Dieselben ergaben aus zwei verschiedenen Darstellungen 70,1 pCt. C, 9,8 pCt. H und 70,0 pCt. C, 9,9 pCt. H. Die ursprüngliche Schwefelammoniumhaltige Mutterlauge giebt mit Wasser eine Fällung, welche nach dem Verduunsten des überschüssigen Camphers einen honigartigen, von Krystallkrümelchen durchzogenen Syrup bildet, der der Handhabung bedeutende Schwierigkeiten darbietet. Ich bin mit der Untersuchung dieser Körper noch beschäftigt. Obgleich die oben angeführten Analysen keine scharfen Zahlen liefern, so glaube ich doch, dass sie genügen, die erwähnten Krystalle als Thiocampher  $C_{10}H_{11}S$  anzusprechen. Durch Oxydation lässt sich ihm der Schwefel entziehen unter Bildung saurer Producte.

Ich hoffe diese vorläufigen Notizen bald vervollständigen und über eine Reihe anderer, die Camphergruppe betreffende Versuche berichten zu können, mit welchen ich beschäftigt bin. Ich kann bereits erwähnen, dass ich aus Borneol eine organische Base und aus Camphersäure vermittelst unterchloriger Säure eine gechlorte Säure erhalten habe. Auch habe ich Versuche über die Umsetzungen des Campherchlorides begonnen.

### 165. Julius Thomsen: Ueber die Constitution der Kieselsäure und der Flusssäure in wässriger Lösung.

(Eingegangen am 9. Juni; verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

Unter den Säuren, deren Neutralisationsphänomene und Basicität ich auf thermischem Wege untersucht habe, befindet sich auch die Kieselsäure. Aus meiner in diesen Berichten III S. 187 sich befindenden Mittheilung geht hervor, dass diese Säure ein von den übrigen ganz abweichendes Verhalten zeigt. Man wird sich erinnern, dass ich als allgemeines Gesetz für die übrigen 30 Säuren dargelegt habe, dass die Wärmeentwicklung, welche entsteht, wenn ein Molecül Natronhydrat in wässriger Lösung mit der Säure neutralisirt wird, mit der Menge der Säure proportional wächst, bis diese 1,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$  oder  $\frac{1}{4}$  Molecül beträgt, je nachdem die Säure eine 1, 2, 3 oder 4 basische ist; und umgekehrt, dass die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation eines Molecüls der Säure fast proportional der Natronmenge wächst, bis diese 1, 2, 3 oder 4 Molecüle je nach der Basicität der Säure beträgt.

Die zum Theil in den mitgetheilten Tafeln enthaltenen Resultate bezüglich der Kieselsäure sind nun folgende:

$\alpha$	(NaOH Aq, $\alpha$ SiO <sub>2</sub> Aq)	$\alpha$	( $\alpha$ NaOH Aq, SiO <sub>2</sub> Aq)
$\frac{1}{3}$	13,5	$\frac{1}{3}$	26,5
$\frac{1}{2}$	26	$\frac{1}{2}$	32,5
$\frac{2}{3}$	35,5	$\frac{2}{3}$	35
1	43	1	43
$\frac{3}{2}$	53	$\frac{3}{2}$	47
2	65	2	52
3	79,5	4	54

Die Zahlen bedeuten Hunderte von Wärmeeinheiten, was ich wie gewöhnlich durch die beiden Punkte hinter der Zahl bezeichne. Nun steigt wohl die Wärme in der ersten Tafel proportional mit  $\alpha$  bis  $\alpha = \frac{1}{2}$ , und in der zweiten Tafel zeigt sich keine bedeutende Steigerung der Wärmemenge, wenn  $\alpha = 2$  überschritten wird; nach diesem Verhalten würde man urtheilen, dass die Kieselsäure eine zweibasische Säure sei. Die Sache ist aber hier nicht so einfach; denn in der ersten Tafel steigt die Wärme sehr bedeutend mit wachsender Kieselsäuremenge und beträgt für 3 Molecüle das 3fache als für  $\frac{1}{3}$  Molecül; ferner steigt in der zweiten Tafel die Wärme nicht proportional der Natronmenge bis  $\alpha = 2$ , sondern anfangs sehr schnell und später allmählig langsamer, ein Verhalten, das ganz von demjenigen der übrigen Säuren verschieden ist. Es geht vielmehr hervor, dass aus diesen Zahlen sich kein bestimmter Neutralisationspunkt für die Kieselsäure ableiten lässt. Wie ich in Pogg. Ann. Bd. 139, S. 203 gezeigt habe, lassen diese Zahlen sich durch eine Formel als hyperbolische Function der Molecül-Anzahl ausdrücken, so dass es wahrscheinlich wird, dass ein Molecül Natronhydrat mit einer sehr grossen (unendlichen) Menge Kieselsäure eine Wärmeentwicklung von 134<sup>0</sup> geben würde, welche Zahl sehr nahe der Neutralisationswärme der Mehrzahl der Säuren entspricht.

Die Anomalie der Neutralisationsphänomene der Kieselsäure beruht sehr wahrscheinlich in der gleichzeitigen Wirkung des Wassers und der Säure aufs Natronhydrat. Nach meiner Mittheilung in diesen Berichten III S. 192 ist das Wasser als einbasische Säure und das Natronhydrat als ihr Natriumsalz anzusehen. Wird dann das Natriumsalz (Natronhydrat) gleichzeitig von den beiden Säuren (Wasser und Kieselsäure) angegriffen, so muss die Basis sich unter den Säuren nach ihrer Menge und Avidität theilen, wie ich es in meiner Abhandlung über die Berthollet'sche Affinitätstheorie (Pogg. Ann. Bd. 138, S. 65) näher gezeigt habe. Wenn nun die Avidität des Wassers bezogen auf

das Natron sehr gering gegen diejenige der Säure ist, so zersetzt diese eine (approximativ) äquivalente Menge Natronhydrat, und die Wärmeentwicklung wird dann proportional der Säuremenge; dieses ist der Fall bei der Mehrzahl der Säuren. Wenn aber die Avidität des Wassers verglichen mit derjenigen der Säure keine verschwindende Grösse ist, findet die Proportionalität der Zersetzung und der Wärmeentwicklung mit der Säuremenge nicht statt, und die Wärmeentwicklung folgt dann dem Gesetze der theilweisen Zersetzung, welche zu einer hyperbolischen Function führt (siehe a. a. O.). Die Wärmeabsorption, welche die Verdünnung der Lösung von kieselsaurem Natron begleitet, hat vielleicht ihre Ursache eben in dieser Zersetzung des Salzes.

Durch Neutralisation mit Natron lässt sich demnach die Basicität der Kieselsäure nicht ableiten. Unter den andern Reactionen der Kieselsäure habe ich diejenige mit Fluorwasserstoffsäure als geeignet zur Bestimmung ihrer Basicität untersucht.

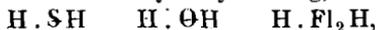
Die Reaction der Fluorwasserstoffsäure auf Kieselsäure in wässriger Lösung ist von einer starken Wärmeentwicklung begleitet; die Bildung der Fluorkieselsäure durch die Reaction von 1 Molecül Kieselsäure auf 6 Molecüle Fluorwasserstoffsäure ist von einer Wärmeentwicklung von 327° begleitet (siehe meine Abhandlung über die Kieselsäure in Pogg. Ann. Bd. 139, S. 215). Als ich die citirte Arbeit veröffentlichte, hatte ich nur die Reaction in diesem Verhältnisse untersucht; später habe ich aber die Reaction von 2 bis 12 Molecülen Fluorwasserstoff gegen ein Molecül Kieselsäure untersucht und ganz unerwartete Resultate erlangt. Man sollte nämlich glauben, dass die Reaction mit der Bildung der Fluorkieselsäure beendet sei; das ist aber bei weitem nicht der Fall, denn die Wärmeentwicklung steigt proportional der Menge der Fluorsäure, bis diese 8 Molecüle beträgt, und erst mit dem zehnten Molecüle Fluorwasserstoff ist die Reaction beendet. Folgendes sind die durch die Versuche bestimmten Werthe in Hunderten von Wärmeinheiten:

$\alpha$	(Si O <sup>2</sup> Aq, $\alpha$ F H A q)
2	112 = $\alpha$ . 56
2,5	188 = $\alpha$ . 55
5	281 = $\alpha$ . 56
6	327 = $\alpha$ . 55
7,5	429 = $\alpha$ . 57
8	449 = $\alpha$ . 56
10	493 = $\alpha$ . 49
12	492 = $\alpha$ . 41

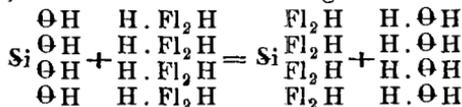
Die Wärmeentwicklung ist demnach sehr bedeutend; denn ein Molecül Kieselsäure giebt als Maximum 49300° oder etwa das Dreifache der Wärme, welche ein Molecül Natronhydrat mit Fluorwasserstoff zu entwickeln vermag. Die Proportionalität der Wärme mit der Anzahl der Flusssäuremolecüle ist so genau, wie es derartige Versuche nur gestatten, bis zum achten Molecül, etwa 56 Hundert Wärmeeinheiten für jedes Molecül; das neunte und zehnte zusammen geben eine Vermehrung von nur 44 Hundert Einheiten, und damit ist die Reaction beendet. Wie sind nun diese Phenomene zu deuten?

Nach meiner Meinung ist das Verhalten des Fluorwasserstoffs zur Kieselsäure analog demjenigen einer Säure zur Basis. Ist die Säure z. B. eine einbasische, die Basis eine mono-, bi- oder trivalente, dann ist die Wärmeentwicklung der Säuremenge proportional, bis diese 1, 2 oder 3 Molecüle beträgt. Es zeigt sich dieses bei der Reaction des Chlorwasserstoffs auf Natronhydrat, Baryhydrat und Eisenoxydhydrat, und es erklärt sich leicht die Proportionalität dadurch, dass die successive Substitution des Hydroxyls durch Chlor bei derselben Basis stets von derselben Wärmeentwicklung begleitet wird. Wenn nun das Kieselsäurehydrat dem Fluorwasserstoff gegenüber als polyvalente Basis auftritt, und man das Molecül des Fluorwasserstoffs als einbasisch annehmen wollte, dann müsste die Formel des Kieselsäurehydrats 8 Partikel (Halbmolecüle) Hydroxyl in gleichwerthiger Stellung enthalten, denn sonst würde die Proportionalität in der Wärmeentwicklung nicht stattfinden können; eine solche Formel der Kieselsäure liesse sich aber schwierig aufstellen.

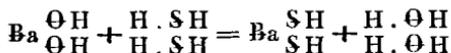
Betrachtet man dagegen das Doppelmolecül des Fluorwasserstoffs in wässriger Lösung als eine zweiatomige und einbasische Säure, dem Schwefelwasserstoff und dem Hydroxyl analog,



dann lässt sich die Proportionalität in der Wärmeentwicklung bis zum achten Molecül Fluorwasserstoff einfach erklären. Sieht man nämlich das Kieselsäurehydrat als tetravalente, vier Partikel Hydroxyl enthaltende Basis an, so ist die Reaction die folgende:



ganz analog der Reaction des Schwefelwasserstoffs auf Baryhydrat

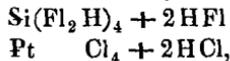


und es versteht sich leicht, dass die successive Substitution des Hydroxyls durch das Säureradical,  $\text{Fl}_2\text{H}$  oder  $\text{SH}$ , eine ihr proportionale Wärmemenge entwickelt.

Aus dem oben Entwickelten geht demnach als sehr wahrscheinlich hervor:

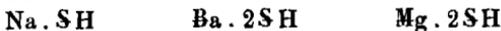
- 1) die Formel der Kieselsäure in wässriger Lösung ist der gewöhnlichen Annahme entsprechend  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ;
- 2) die Fluorwasserstoffsäure verhält sich in wässriger Lösung der Kieselsäure gegenüber als eine einbasische, zweiatomige Säure von der Formel  $\text{H}.\text{Fl}^2\text{H}$ ;
- 3) die normale Verbindung, welche durch die Reaction der Kieselsäure auf die Fluorwasserstoffsäure entsteht, entspricht der Formel  $\text{Si}(\text{Fl}_2\text{H})_4$ .

Mit dem achten Molecül oder viertem Doppelmolecül Fluorwasserstoff hört die Proportionalität der Wärmeentwicklung auf; diejenige, welche dem fünften Doppelmolecül entspricht, ist viel geringer, nämlich 44'' gegen 112'', und entspricht sehr wahrscheinlich der Wärme, welche verschiedene Säuren durch die Reaction auf ihre normalen Salze entwickeln. Die Formel der also entstandenen Verbindung, welche dem Maximum der Wärmeentwicklung entspricht, ist derjenigen der Chlorplatinwasserstoffsäure (salzsaures Platinchlorid) analog

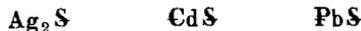


was theils eine Analogie zwischen Silicium und Platin darstellt, theils eine fernere Stütze für die Annahme eines Radicals  $\text{Fl}_2\text{H}$  darbietet.

Ebenso wie der Schwefelwasserstoff sich dem Natron-, Baryt- und Magnesiahydrat gegenüber als einbasische Säure verhält und Schwefelwasserstoffsalze von der Formel



bildet, während er mit den Oxyden der schweren Metalle Schwefelverbindungen von der Formel



giebt, so verhält sich auch der Fluorwasserstoff; denn dem Kieselsäurehydrat und wahrscheinlich mehreren andern Hydraten gegenüber verhält er sich als einbasische Säure und bildet Fluorwasserstoffsalze von der Formel



während durch die Reaction auf andere Hydrate die Fluorverbindungen von der Formel



entstehen. Zur letzten Gruppe gehört das Fluornatrium  $\text{NaFl}$ , während das saure Fluornatrium  $\text{Na} . \text{Fl}_2\text{H}$  sich der ersten Gruppe anreicht; die starke Wärmeabsorption bei der Reaction des Fluorwasserstoffs auf Fluornatrium in wässriger Lösung spricht ebenfalls für die Annahme, dass die Fluorwasserstoffsäure als Doppelmolecül  $\text{Fl}_2\text{H}_2$  in wässriger Lösung reagirt.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Juni 1870.