

nie mehr als etwa 95 % Vanadin. Der Rest kann im wesentlichen nur aus Sauerstoff bestehen, da sich andere Verunreinigungen, wie etwa Aluminium, Silicium, Eisen, höchstens in Spuren nachweisen ließen. Da es uns nun trotz ungemein zahlreicher Versuche bisher nie gelungen ist, ein Metall herzustellen, das erheblich mehr als 95 % Vanadin enthielt, haben wohl auch bei unseren früheren Versuchen die Verunreinigungen des Calciums keine große Rolle gespielt. Vermutlich legiert sich ein niederes Vanadinoxid mit dem überschüssigen Vanadinmetall und entzieht sich dadurch der weiteren Einwirkung des Reduktionsmittels.

Über die Rolle, die das Fluorcalcium bei den Thermitreaktionen spielt, werden wir später berichten.

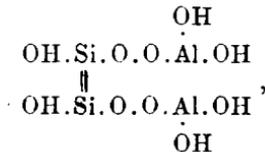
München, im September 1910.

416. W. Manchot: Über Silicate mit verketteten Siliciumatomen, Bemerkung zu dem Vortrage des Hrn. W. Pukall.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

In seinem auf Veranlassung des Vorstandes der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehaltenen zusammenfassenden Vortrage über »Fortschritte auf dem Gebiete der Tonindustrie« bespricht Hr. W. Pukall¹⁾ die Darstellung einer, der natürlichen Tonsubstanz nahestehenden Aluminiumkieselsäure (»Kaolinsäure«), für die er die folgende Konstitutionsformel aufstellt:



nach welcher »zwischen den beiden Silicium-Atomen eine Doppelbindung besteht«. Für Natriumsalz und Anhydrid der Säure, d. h. für den Kaolin, nimmt er die gleiche Konstitution an.

Ohne den Wert seiner Versuche selbst herabsetzen zu wollen, möchte ich hierzu doch bemerken, daß die Leichtigkeit, mit der Hr. Pukall hier Silicatformeln mit verketteten Siliciumatomen aufstellt, bei jedem, der sich mit der Chemie des Siliciums und nicht nur mit der der Silicate näher beschäftigt hat, großes Erstaunen erregen muß.

¹⁾ Diese Berichte 43, 2103 [1910].

Der Versuch, die Konstitution gewisser Silicate durch die Annahme direkt an einander gebundener Siliciumatome zu erklären, liegt ja nahe und ist auch bereits früher von anderer Seite, so von Simmonds¹⁾ gemacht worden. Dem letztgenannten Autor aber habe ich schon früher in Gemeinschaft mit A. Kieser²⁾ entgegengehalten, daß solche Substanzen mit verketteten Siliciumatomen bei der Behandlung mit Flußsäure, event. bei nachfolgender Behandlung mit Alkali, Wasserstoff entwickeln müssen, und daß man eben hierin ein Prüfungsmittel auf die Gegenwart einer Siliciumverkettung besitzt. In Anwendung dieses Prinzips habe ich mit meinen Mitarbeitern A. Kieser und H. Fischer³⁾ bei einigen von uns dargestellten Siliciumverbindungen (Metallsiliciden) gezeigt, wie man aus der Quantität des mit Flußsäure entwickelten Wasserstoffes auf die Gegenwart und die Art der Siliciumverkettung schließen kann. Umgekehrt ergibt sich aber ohne weiteres, daß Silicatformeln mit verketteten Si-Atomen unmöglich sind.

Die Entstehung einer solchen Siliciumverkettung setzt ja voraus, wenn man, wie es Hr. Pukall tut, von SiO_2 (Quarz) ausgeht, daß bei ihrer Darstellung eine Reduktion der Kieselsäure eingetreten sei. Hr. Pukall erhitzt aber Feldspat bzw. Quarzsand mit Ätznatron und Aluminiumhydroxyd in einer Silberschale bis zum Steifwerden der Masse, d. h. er wendet nicht nur kein Reduktionsmittel an, sondern eine Alkalischmelze, von der im Gegenteil sogar die widerstandsfähigsten Silicide oxydiert oder eben unter Wasserstoffentwicklung zerlegt werden. Wie unter diesen Bedingungen eine Reduktion der Kieselsäure eingetreten sein sollte, ist unverständlich; andererseits hätte man nach dem Obigen die Möglichkeit gehabt, die Reduktion durch Prüfung mit Flußsäure als tatsächlich nachzuweisen.

Keineswegs ist also eine Verkettung zweier Siliciumatome im Kaolin deshalb anzunehmen, weil »sonst das Molekül des Kaolinites in zwei einfachere Moleküle zerfallen müßte«, sondern ganz im Gegenteil würde eine schon vorhandene Siliciumverkettung gerade bei dieser Alkalibehandlung gesprengt werden.

Es ergibt sich somit, daß die Pukallschen Konstitutionsformeln der Tonerdesubstanz (Kaolin und Kaolinsäure) keineswegs »der ungemein hohen Stabilität des Kaolins mehr gerecht werden« als ältere Formulierungen, sondern im Gegenteil mit allem, was wir von der Chemie des Siliciums wissen, ganz unvereinbar sind.

¹⁾ Proc. Chem. Soc. **19**, 218; **20**, 91. Chem. Zentralbl. **1904**, I, 77, 496.

²⁾ Ann. d. Chem. **342**, 356 [1905]. ³⁾ Ann. d. Chem. **357**, 136 [1907].