

Zum Schluß will ich bemerken, daß man jetzt alle vier möglichen Isomeren der Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \langle \quad \rangle \\ \text{CO} \end{matrix} N.C_3H_5$  kennt, nämlich:

- I.  $C_8H_4O_2:N.CH \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \langle \quad \rangle \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ , Phthalimido-trimethylen, Schmp. 135—136°;
- II.  $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH:CH_2$ ,  $\gamma$ -Phthalimido-propen (Allyl-phthalimid), Schmp. 70—71°;
- III.  $C_8H_4O_2:N.CH:CH.CH_3$ ,  $\alpha$ -Phthalimido-propen (Propenyl-phthalimid), Schmp. 151°;
- IV.  $C_8H_4O_2:N.C \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \langle \quad \rangle \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ,  $\beta$ -Phthalimido-propen, Schmp. 104—105°.

Über letzteres werde ich später berichten.

Hrn. Dr. Paul Goldacker, der mit unermüdlicher Ausdauer und lebhaftem Interesse die langwierigen Versuche durchgeführt hat, bin ich zu bestem Dank verpflichtet.

### 251. E. Ebler und M. Fellner: Über die Darstellung kolloidaler Kieselsäure.

(Eingegangen am 20. Juni 1911.)

Gelegentlich der demnächst an anderer Stelle ausführlich zu beschreibenden Untersuchungen über die Gewinnung von Radium und anderen radioaktiven Substanzen durch Adsorption mittels kolloidaler Kieselsäure<sup>1)</sup> benötigten wir reines, durch Flußsäure rückstandslos vertreibbares Kieselsäure-Gel und reines Kieselsäure-Sol.

Bei dieser Gelegenheit machten wir die Beobachtung, daß die Grahamsche Methode<sup>2)</sup>, die auf der Zersetzung des Natriumsilicats durch Salzsäure und nachherige Dialyse der sauren Lösung beruht, selbst bei sehr langer Dialyse Produkte liefert, die nach dem Abrauchen mit Flußsäure wesentliche Rückstände von Natriumsalz hinterlassen, offenbar weil in den sauren Natriumsilicatlösungen nicht das gesamte Natrium abdissoziiert ist.

Die Methoden von Berzelius<sup>3)</sup> und Frémy<sup>4)</sup> (Hydrolyse des Siliciumdisulfides) und von Grimaux<sup>5)</sup> (Hydrolyse der Kieselsäure-ester) liefern zwar in dieser Hinsicht reinere Produkte, sind aber

<sup>1)</sup> Ch. Z. **35**, 634 [1911]; Z. Ang. **24**, 1179 [1911].

<sup>2)</sup> C. r. **59**, 174 [1864]; A. ch. [4] **3**, 127 [1864].

<sup>3)</sup> Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., **2**, 122 [1833].

<sup>4)</sup> A. ch. [3] **38**, 312 [1853].    <sup>5)</sup> B. **17**, Ref. 109 [1884].

binsichtlich der Reindarstellung der Ausgangsmaterialien umständlich und kostspielig.

In der Hydrolyse des verhältnismäßig billigen und durch Destillation leicht zu reinigenden Siliciumtetrachlorids und nachherigen Dialyse des hydrolysierten Produktes fanden wir ein bequemes Mittel zur Darstellung von Kieselsäurehydrosol und Kieselsäurehydrogel.

Der Umstand, daß K. Sichling in einer soeben erschienenen Abhandlung über die Natur der Photochloride des Silbers und deren Lichtpotentiale<sup>1)</sup> sich einer ähnlichen Methode zur Herstellung von Kieselsäuresolen bedient<sup>2)</sup>, veranlaßt uns, die von uns eingeschlagene Arbeitsweise wiederzugeben.

Zur Erzielung klarer Kieselsäurelösungen ist es nicht zweckmäßig, wie K. Sichling vorschreibt, das Siliciumtetrachlorid direkt in Wasser einlaufen zu lassen. Es bilden sich hierbei stets Ausscheidungen von fester Kieselsäure, die, wenn sie auch für bestimmte Zwecke nichts schaden, doch die Ausbeute an gelöster Kieselsäure verringern und deren Keime beim Konzentrieren der Lösungen Anlaß zu weiteren Ausscheidungen geben.

Wir fanden, daß man vollkommen klare und haltbare Sole erzielt, wenn man den mit einem trocknen und indifferenten Gase verdünnten Dampf des Siliciumtetrachlorids durch Einleiten in Wasser unter stetem Umrühren der Hydrolyse unterwirft.

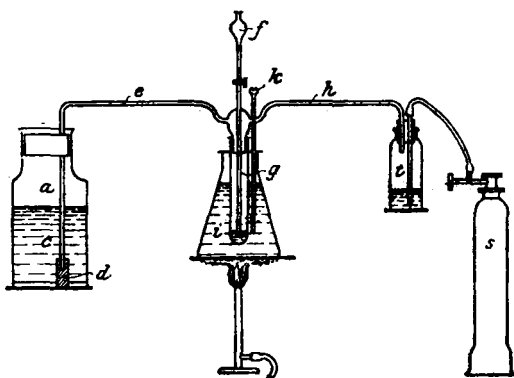
Wir bedienten uns hierzu einer ähnlichen Vorrichtung, wie sie der eine von uns zur Umsetzung des wasserfreien Diamid-Dampfes mit ätherischer Zinkäthyllösung zwecks Herstellung von Hydrazi-Zink benutzte und beschrieb<sup>3)</sup>.

Die dickwandige Flasche *a* enthält reinstes destilliertes Wasser (Leitfähigkeitswasser) *c* und das etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllte Präparatenglas *d* als pneumatischen Verschuß zur Vermeidung des Eintretens von Feuchtigkeit in die Röhre *e*, aus der die Siliciumtetrachlorid-Dämpfe eintreten. Diese werden aus einer abgewogenen Menge reinen Siliciumtetrachlorids in dem Gefäß *g*, dessen Temperatur durch das Wasserbad *i* etwas über dem Siedepunkte des Siliciumtetrachlorids gehalten wird, kontinuierlich entwickelt, indem man das Tetrachlorid durch den aufgeschliffenen Tropftrichter *f* in dem Maße, wie es verdampft, eintropfen läßt. Ein der Stahlflasche *s* oder einem Gasometer entnommener Strom von trockner Luft oder sonst einen indifferenten Gase treibt, von Röhre *h* kommend, die Dämpfe durch

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 77, 1 [1911].    <sup>2)</sup> K. Sichling, loc. cit. S. 30.

<sup>3)</sup> E. Ebler und R. L. Krause, B. 43, 1692 [1910].

das Rohr *e* in das Wasser. Vor das Verdampfungsgefäß *g* schaltet man zweckmäßig eine Trockenvorrichtung *t* ein. Auch ist es ratsam, während der Hydrolyse den Inhalt des Gefäßes *a* kräftig zu rühren und die Temperatur des Wasserbades durch das Thermometer *k* zu kontrollieren, damit allzugroße Überhitzungen des Siliciumtetrachlorids vermieden werden. Wir ließen in dieser Weise 10—20 g Siliciumtetrachlorid auf etwa 500 ccm Wasser einwirken und erhielten stets klare Lösungen, die man nach der Dialyse noch bis etwa 9%  $\text{SiO}_2$ -Gehalt konzentrieren konnte, ohne daß Abscheidung von Gel eintrat.



Bei weiterem Konzentrieren gallertisieren die Lösungen und machen dabei alle Stadien der Viscosität durch. Vollständig durch Dialyse von Säure befreite Sole sind monatelang haltbar. Es ist klar, daß die Kieselsäurehydrogele, die man aus diesen Solen erhält, mit Flußsäure rückstandslos zu verflüchtigen sind.

Die Dialyse der salzsauren Lösungen erfolgte in fließendem Wasser in Pergamenthülsen von Schleicher und Schüll. Die Salzsäure geht rasch heraus; die Zeit hängt natürlich von der Oberfläche der verwendeten Membranen ab. Die Beendigung der Dialyse stellt man je nach den Ansprüchen durch Silbernitrat, einen Indicator oder durch Bestimmung der Leitfähigkeit des Sols fest.

Ein auf diese Weise dargestelltes Kieselsäure-Sol, zu dessen Herstellung 40 g Siliciumtetrachlorid-Dampf in 2000 ccm Wasser (Leitfähigkeit:  $\kappa_{15^\circ} = 6,2 \times 10^{-6}$ ) eingeleitet wurden, zeigte bei längerer Dialyse folgende Leitfähigkeiten<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Diese Leitfähigkeiten sind von Hrn. Dr. Siebeck im hiesigen Institut gemessen worden.

Zeit in Tagen	$\times 10^0$
14	$3.2 \times 10^{-5}$
18	$2.0 \times 10^{-5}$
22	$1.7 \times 10^{-5}$

Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.

## 252. J. v. Braun und W. Sobocki: Die Grignardsche Reaktion in ihrer Anwendung auf Dihalogenverbindungen. I.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau]

(Eingegangen am 22. Juni 1911.)

Die bisher über die Einwirkung von Magnesium auf Dihalogenverbindungen angestellten Beobachtungen sind außerordentlich spärlich: sie erstrecken sich auf das Äthylen-, Trimethylen- und Pentamethylenbromid und haben gezeigt, daß das 1.2-Dibromäthan mit Magnesium ausschließlich in Äthylen übergeht<sup>1)</sup>, daß das 1.3-Dibrompropan zum allergrößten Teil in Trimethylen resp. Propylen übergeführt wird und daneben in ganz geringem Grade die Magnesiumverbindung des Hexamethylenbromids,  $\text{BrMg} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{MgBr}$ , liefert, wie aus der Entstehung von Korksäure bei der Behandlung mit Kohlendioxyd geschlossen werden kann<sup>2)</sup>, und daß endlich das 1.5-Dibrompentan einerseits das normale Magnesiumderivat,  $\text{BrMg} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{MgBr}$ , andererseits die entsprechende Dekamethylenverbindung,  $\text{BrMg} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{MgBr}$ , zu liefern imstande ist: denn bei der Einwirkung von Wasser ließ sich, wie der eine von uns festgestellt hat<sup>3)</sup>, neben Pentan normales Decan isolieren, und bei der Einwirkung von Kohlensäure wird, wie Grignard und Vignon zu gleicher Zeit fanden<sup>4)</sup>, neben Pimelinsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  und *cyclo*-Hexanon,  $(\text{CH}_2)_5 > \text{CO}$ , auch die normale Dekamethylen-dicarbonensäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , gebildet.

Nachdem durch die Arbeiten des einen von uns außer dem Dibrompentan auch das 1.4-Dibrombutan und die höheren homologen Dihalogenverbindungen der Fettreihe in letzter Zeit zugänglich gewor-

<sup>1)</sup> Tissier und Grignard C. r. **132**, 831 [1901]; die Beobachtungen von Ahrens und Stapler, B. **39**, 1296, 3259 [1906], über diese Reaktion bedürfen offenbar noch einer genaueren Untersuchung.

<sup>2)</sup> Zelinsky und Gutt, B. **40**, 3049 [1907].

<sup>3)</sup> B. **40**, 4065 [1907]; Wallach-Festschrift S. 374.

<sup>4)</sup> C. r. **144**, 1358 [1907].