

die Verwendungsmöglichkeit immer nur auf gut krystallisierende Silicate erstrecken, so für die kiesel-sauren Salze des Calciums, Magnesiums, Mangans und Eisens. Für die so wichtigen Ton-erde-silicate wird diese Methode nicht von Belang sein, da jene zu- meist nicht krystallin erstarren.

In einer demnächst erscheinenden Arbeit werden wir über Ver- suche berichten, die sich auf Grund der erhaltenen Werte für die Schmelzwärme der Lithiumsilicate mit den Molekülgrößen einiger Silicate, sowie der des Kieselsäure-anhydrids befassen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Akademischen Gesellschaft, sowie der Wissenschaftlichen Gesellschaft, beide zu Freiburg i. Br., die durch Bewilligung von Geldmitteln die vorliegende und die fol- gende Arbeit (s. u.) unterstützten, unsern ergebensten Dank aus- zusprechen.

Freiburg i. Br., Chem. Lab. d. Univ., Abt. d. Naturw.-math. Fakultät.

---

### **250. R. Schwarz und H. Sturm: Versuch zur Bestimmung der Molekülgröße des Kieselsäure-anhydrids.**

(Eingegangen am 8. Mai 1914.)

Über die innere Struktur des Kieselsäure-anhydrids herrscht bis jetzt noch völlige Unklarheit. Diese Tatsache findet ihren Grund einerseits darin, daß im Gegensatz zur Chemie der so nahverwandten Kohlenstoffverbindungen auf dem Wege der Synthese oder des Ab- baues keine Resultate in dieser Richtung zu erzielen sind; ander- seits ist bisher noch nicht versucht worden, die physikalisch-chemi- schen Methoden, mit deren Hilfe sowohl bei organischen wie bei an- organischen Verbindungen über die innere Struktur Aufklärung ge- schaffen wurde, auch für Silicate in Anwendung zu bringen. Aus verschiedenen Gründen ist zu erwarten, daß der Kieselsäure nicht die einfache Formel  $\text{SiO}_2$  zukommt, sondern vielmehr konnte man von vornherein eine Polymerisation des Moleküls annehmen. Hierfür spricht unter andrem der feste Aggregatzustand im Gegensatz zu der nah verwandten analogen, gasförmigen Kohlenstoffverbindung. Es lag nun nahe, die Größe der Polymerisation durch eine Molekulargewichts- bestimmung zu ermitteln. Von den Methoden, die hierfür geeignetes sind, kommt bei der Kieselsäure wohl nur die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung nach dem van 't Hoff'schen Gesetz in Frage, da es sich um einen festen, nicht vergasbaren Körper handelt. Nun

ist freilich die Kieselsäure in den bei dieser Methode gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht oder nur unter Zersetzung löslich. Dagegen ist bekannt, daß Kieselsäure und ihre Salze in geschmolzenen Silicaten gelöst werden, wobei auch stets eine Schmelzpunktserniedrigung der betreffenden Lösungsmittels eintritt. Daß diese Schmelzpunktserniedrigung im Sinne der van 't Hoff'schen Formel erfolgt, geht aus folgenden Gründen hervor:

Im Schmelzflusse galten die für die verdünnten Lösungen aufgestellten Gesetze, wie: Das Gesetz der Übersättigung (Unterkühlung) und der festen Lösungen. Durch Impfen mit den betreffenden oder isomorphen Körpern kann man die Übersättigung aufheben.

Ostwalds Gesetz bezüglich der Entstehung labiler Verbindungen (es wird nicht gleich der beständigste Zustand erreicht, sondern der nächstliegende oder der unter den möglichen Umständen wenig beständige).

Das Gesetz von Nernst über die Löslichkeitserniedrigung bei einem gemeinschaftlichen Ion.

Bakhuys Roozebooms Gesetz über die Erstarrungspunkte der Mischkrystalle zweier Stoffe.

Die Silicatschmelzen sind Elektrolyte. (Es gilt das Arrhenius'sche Gesetz von der elektrolytischen Dissoziation.)

Aus der Gültigkeit aller dieser Lösungsgesetze kann man schon a priori annehmen, daß das van 't Hoff'sche Gesetz auch für Silicat-Schmelzlösungen Gültigkeit besitzt; experimentell wurde die Gültigkeit auch von J. H. L. Vogt nachgeprüft, indem er nach einer Formel, die er aus dem van 't Hoff'schen Gesetz ableitet, die Lage des eutektischen Punktes zweier Mineralien berechnet und durch die Analyse des eutektischen Gemisches bestätigt findet.

Aus allen diesen Tatsachen geht hervor, daß man auf Grund der van 't Hoff Formel mit Hilfe der Schmelzpunktserniedrigung in Silicat-Schmelzlösungen Molekulargewichtsbestimmungen ausführen kann.

Aus dem von Klooster<sup>1)</sup> bearbeiteten System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  geht hervor, daß zwischen beiden Komponenten 2 Verbindungen — das Orthosilicat  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  und das Metasilicat  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  — entstehen. Ferner ist aus dem Diagramm Fig. 1 ersichtlich, daß bei weiterer Zunahme des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes der Schmelzpunkt des  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  bis zu dem Entstehen eines Eutektikums mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 88.1 % erniedrigt wird (Fig. 1). Da es möglich war, die Schmelzwärme des Lithium-metasilicates genau zu ermitteln (vergl. die voranstehende Abhandlung) und die Erstarrungspunkte der Lösungen von  $\text{SiO}_2$  in  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  scharf fest-

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 69, 135 [1911].

zustellen, so mußte es gelingen, die Molekulargröße der Kieselsäure nach der van 't Hoff'schen Formel zu berechnen.

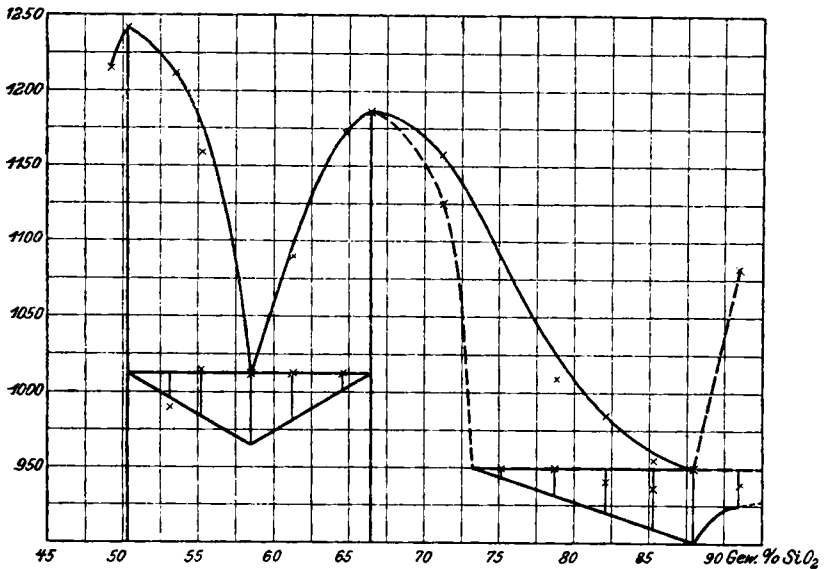


Fig. 1.

Zur Darstellung des Lithium-metasilicats wurde von Merck bezogene, als purissimum bezeichnetes  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und reiner gemahlener Quarz (Dörentrup) verwendet. Der Schmelzpunkt des Lithium-metasilicats wurde bei  $1209^\circ$  — bezogen auf den Schmelzpunkt des zum Eichen dienenden Natriumsulfats von  $886^\circ$  — festgelegt. van Klooster ermittelte den Schmp.  $1188^\circ$ , bezogen auf den Ni-Schmp.  $1484^\circ$ . Der Unterschied dürfte sich außer durch die kleinen Unterschiede, die sich durch die verschiedene Wahl der Fixpunkte ergibt, hauptsächlich durch die größere Reinheit der verwendeten Kieselsäure erklären lassen. Auch verwendet van Klooster statt der von uns benutzten Platintiegel Graphittiegel, die, wie er selbst angibt, leicht Lithiumcarbonat auf-sogen. Der höhere Schmelzpunkt dürfte wohl wahrscheinlicher sein.

Die Bestimmung der Erstarrungspunkte geschah durch Aufnahme der Abkühlungskurve, die in der gleichen Weise, wie bei der oben beschriebenen Bestimmung der Schmelzwärme, erfolgte. Auch hier wurde die Abkühlungsgeschwindigkeit möglichst klein gehalten und mit Hilfe eines Impfkristalles jegliche Unterkühlung vermieden — so daß Beginn und Endpunkt der Krystallausscheidung genau festgestellt werden konnten.

Tabelle 1.

| Gew.-Proz. SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> -Gehalt der Krystalle extrapoliert | Beginn der Krystallisation | Ende der Krystallisation | $\Delta T$ | Molekulargewicht berechnet |
|-----------------------------|---|----------------------------|--------------------------|------------|----------------------------|
| 0                           | 0   | 1209                       | 1209                     | 0          |                            |
| 1.58                        | 0.6   | 1204                       | 1195                     | 5          | 109                        |
| 2.45                        | 0.85  | 1202                       | 1190                     | 7          | 129                        |
| 3.34                        | 1.35  | 1198                       | 1180                     | 11         | 104                        |
| 3.68                        | 1.45  | 1197                       | 1181                     | 12         | 107                        |
| 3.82                        | 1.45  | 1197                       | 1179                     | 12         | 114                        |
| 5.0                         | 1.8   | 1194                       | 1167                     | 15         | 125                        |

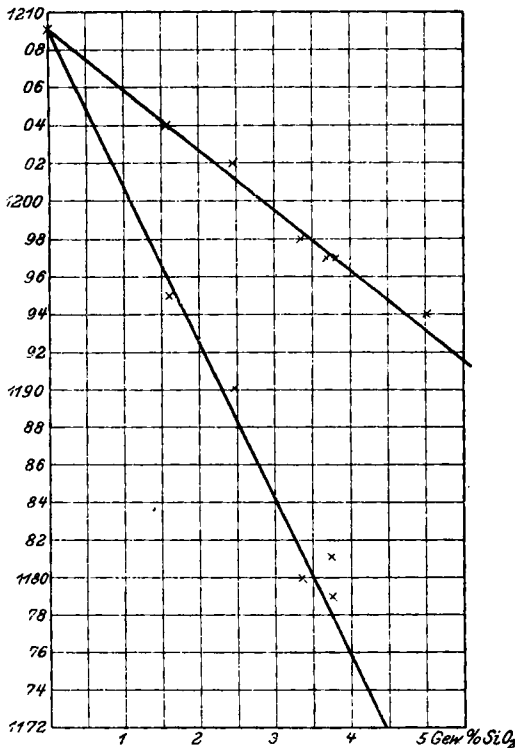


Fig. 2.

In Tabelle 1 sind die erhaltenen Schmelzpunktserniedrigungen wiedergegeben und in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Bei der Berechnung des Molekulargewichts aus den erhaltenen Daten ist nun zu berücksichtigen, daß aus dem Schmelzfluß das Lithium-metasilicat sich nicht rein ausscheidet, sondern zum Teil Mischkrystalle mit SiO<sub>2</sub> bildet, wie dies durch das Fehlen der eutektischen Ausscheidung in den Mischungen bis zu 20 % SiO<sub>2</sub> bewiesen wird. Für den Fall der Mischkrystall-Bildung gilt nun die van 't Hoff'sche Gleichung in der von van Laar<sup>1)</sup> modifizierten

Form. Die van Laar'sche Formel lautet:

$$\Delta\tau = \tau_0 - \tau = \frac{R\tau_0^2}{(S_n)_0} (i_a\sigma_a - i_b\sigma_b),$$

in der  $\Delta\tau$  die beobachtete Schmelzpunktserniedrigung,  $\tau$  der Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels (in absoluter Temperatur),  $(S_n)_0$  die

<sup>1)</sup> Lehrbuch der mathematischen Chemie, S. 172.

molekulare Schmelzwärme des Lösungsmittels,  $i_a$   $i_b$  die normal gelösten Moleküle in der flüssigen bezw. festen Phase,  $\sigma_a$   $\sigma_b$  die Konzentration der gelösten Substanz in der flüssigen bezw. festen Phase bedeuten. Da nun die  $\text{SiO}_2$ -Moleküle in der flüssigen und festen Phase normal sein müssen, so wird  $i_a$  und  $i_b$  gleich 1.

Die erhaltenen Versuchsdaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Berechnung des Molekulargewichts nach der van Laarschen Formel gestaltet sich nun z. B. für den Wert 1.58 Gew.-Proz. folgendermaßen:

$\sigma_a$  bedeutet die molare Konzentration der flüssigen Phase, ist also für den vorliegenden Fall  $\frac{1.58 \cdot 90.46 \cdot 100}{M \cdot (100 - 1.58)}$ ; entsprechend berechnet sich:  $\sigma_b = \frac{0.6 \cdot 90.46 \cdot 100}{M \cdot (100 - 0.6)}$ ; die erhaltenen Werte eingesetzt ergeben folgende Gleichung:

$$5 = \frac{0.0198 \cdot (1209 + 273)^2}{80.2 \cdot 9046} \left[ \left( \frac{1.58 \cdot 90.46 \cdot 100}{M \cdot 98.42} \right) - \left( \frac{0.6 \cdot 90.46 \cdot 100}{M \cdot 99.4} \right) \right];$$

nach M aufgelöst ergibt  $M = 109$ . Die so erhaltenen Zahlen für das Molekulargewicht der Kieselsäure stehen in der letzten Reihe der Tabelle.

Es ist ersichtlich, daß die gefundenen Zahlen dem Wert 120.8 nahekommen, so daß aus diesen Bestimmungen die Molekülgröße  $(\text{SiO}_2)_2$  für den Bereich der Temperatur um  $1200^\circ$  wahrscheinlich gemacht wird.

Es ist jedoch noch darauf hinzuweisen, daß das  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  in geschmolzenem Zustand zu einem gewissen Betrage thermolytisch dissoziiert ist.

Dies geht aus der Abflachung des Maximums der Schmelzkurve im System van Kloosters hervor. Es läßt sich theoretisch ableiten<sup>1)</sup>, daß eine Spaltung in die Komponenten eingetreten sein muß. Diese Spaltung muß im Sinne des Gleichgewichtssystems verlaufen nach der Formel:  $2 \text{Li}_2\text{SiO}_3 \rightleftharpoons \text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2$ .

Der Grad der Dissoziation läßt sich angenähert ermitteln nach der von E. H. Riesenfeld<sup>2)</sup> angegebenen Methode:

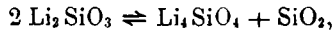
Verlängert man den geraden Teil der Schmelzkurve bis zu ihrem Schnittpunkt mit der Ordinate, so ist dieser Punkt der theoretische Schmelzpunkt der undissoziierten Verbindung. Der experimentell gefundene Schmelzpunkt liegt bei  $1209^\circ$ , der theoretische bei  $1248^\circ$ . Es ist also die Schmelztemperatur um  $39^\circ$  erniedrigt worden.

<sup>1)</sup> H. A. Lorentz, Ph. Ch. 10, 194 [1892]; Ruer, Ph. Ch. 59, 1 [1907].

<sup>2)</sup> E. H. Riesenfeld und C. Milchsack, Z. a. Ch. 83 [1913].

$\frac{39}{J}$  Mole zu 100 Molen Lösungsmittel sind dazu nötig.

Bezeichnet X den Dissoziationsgrad des Lithium-metasilicats im Schmelzpunkt, entsprechend der Gleichung:



so wirken bei dieser Temperatur auf  $100 - X$  Mole  $X$  Mole  $\left(\frac{X}{2} + \frac{X}{2}\right)$  erniedrigend ein.

Es besteht mithin die Proportion:

$$100 - X : X = 100 : \frac{39}{J},$$

daraus:

$$X = \frac{3900}{100J + 39}.$$

$J$  ist für irgend einen Punkt der Schmelzkurve experimentell gefunden zu:

$$\frac{80}{7.3} = 10.98^\circ.$$

Daraus ergibt sich für den Dissoziationsgrad:

$$X = \frac{3900}{100 \cdot 10.98 + 39} = 3.42 \%.$$

Der Dissoziationsgrad ist demnach ziemlich gering. Da man einen genauen Wert für den Anteil der  $\text{SiO}_2$ -Moleküle an der Dissoziation nicht berechnen kann, so muß man sich damit begnügen, den durch die thermolytische Spaltung hervorgerufenen Fehler zu vernachlässigen.

Wir werden demnächst über Untersuchungen berichten, die sich auf Grund der Zustandsdiagramme der binären Systeme einiger Orthosilicate mit Lithium-orthosilicat mit den Molekülgrößen dieser Silicate befassen.

Freiburg i/Br., Chemisches Laboratorium der Universität, Abteilung der Naturw.-math. Fakultät.