

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O'_2O''_2 \cdot \bar{3}$	47.77	48.09	1.03	1.65
Gef. {	I.	48.89	49.23	1.28
	II.	48.85	49.17	1.27
	III.	48.84	49.18	1.28
EM (Mittel)	+ 1.09	+ 1.10'	+ 0.25	+ 0.44
E Σ	+ 0.56	+ 0.57	+ 24 %	+ 27 %

Marburg, Chemisches Institut.

73. Robert Schwarz: Ammoniumsilicat. II. Ammoniak und Silico-ameisensäure.

[Aus dem Chem. Universitätslaboratorium (naturw. Abt.) zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 16. Januar 1919.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ war auf Grund des Verhaltens der amorphen, hydratischen Kieselsäure gegen wäßrige Ammoniaklösungen, sowie auch gegen organisch substituierte Derivate des Ammoniumhydroxyds die Existenz von Ammoniumsilicaten nachgewiesen worden.

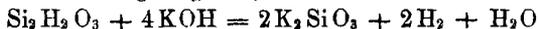
Der bei 18° nur sehr langsam und keineswegs vollständig vonstatten gehende Auflösungsprozeß ließ damals sogleich den Zweifel aufkommen, ob es sich hier um einen wahren Neutralisations- und Lösungsvorgang oder vielleicht nur um eine Kolloidisierung handle, ein Einwand, der auch durch den Nachweis der erhöhten Leitfähigkeit solcher Lösungen schwierig zu entkräften ist, wenn man bedenkt, wie außerordentlich schwer es fällt, einerseits eine absolut elektrolytfreie hydratische Kieselsäure herzustellen, und andererseits geringe Verunreinigungen auf anderem Wege als eben durch Leitfähigkeitserhöhung nachzuweisen.

Bei der Betrachtung des Vorganges wird man wohl am besten tun, eine Kombination beider Vorgänge anzunehmen, derart, daß die bei der starken hydrolytischen Spaltung in reichlicher Menge aus dem Ammoniumsalz gebildete Kieselsäure aus dem molekularen Zustand allmählich in den kolloiden, hochmolekularen Zustand übergeht.

Die Bildungsmöglichkeit und die Existenz von Ammoniumsilicat, welche bei der Umsetzung zwischen Ammoniak und Kieselsäure ein wenig verschleiert bleibt, ist nun wesentlich klarer aus der im Folgenden zu beschreibenden Reaktion zwischen Ammoniak und Silicoameisensäure-anhydrid zu erkennen.

¹⁾ B. 49, 2358 [1916].

Dieses $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_3$, für das Stock¹⁾ entsprechend seiner neuen Nomenklatur der Siliciumverbindungen den Namen »Dioxo-disiloxan« vorschlägt, wird bekanntlich durch Alkalilauge unter Wasserstoff-Entwicklung aufgelöst, wobei nach der Reaktionsgleichung:



Alkalisilicat entsteht.

Bereits bei den ersten Untersuchungen²⁾ über das Dioxo-disiloxan wurde festgestellt, daß auch Ammoniak diesen Körper in ähnlicher Weise unter Wasserstoff-Entwicklung zersetzt. Die Schlußfolgerung, daß dann in Analogie mit den Alkalisilicaten ein Ammoniumsiliat entstehen könnte, scheint niemals gezogen worden zu sein; und doch scheint gerade diese Reaktion, welche, wie aus den folgenden Zeilen hervorgeht, völlig quantitativ verläuft, am einwandfreiesten die Entstehung von Ammoniumsiliat zu beweisen. Eine Erklärung dafür, daß diese Reaktion bisher übersehen worden ist, mag vielleicht in folgendem Umstande zu sehen sein: In den meisten Fällen hat man keine 100-proz. Silico-ameisensäure vor sich gehabt, sondern eine Mischung von ihr mit amorpher Kieselsäure, die bei der Herstellung aus dem Begleiter des Trichlor-monosilans (Silico-chloroform), dem Siliciumtetrachlorid, oder auch durch die zersetzende Wirkung des Auswaschwassers bei sehr langer Dauer des Waschprozesses entsteht. Während diese Kieselsäure von Kali- und Natronlauge glatt mitgelöst wird, bleibt sie bei der Umsetzung mit Ammoniak in Form grober Flocken in der Lösung und verdeckt so den Lösungsvorgang des Dioxo-disiloxans. Filtriert man jedoch unmittelbar nach dem Aufhören der Wasserstoff-Entwicklung und dampft das Filtrat ein, so stellt sich heraus, daß der gesamte Anteil an Dioxo-disiloxan in Lösung gegangen ist. Verfolgt man diesen Vorgang durch Leitfähigkeitsmessungen, so zeigt sich ein sprunghaftes Ansteigen der Leitfähigkeit in den ersten Minuten, während beim analogen Versuch mit Kieselsäure das Maximum ja erst nach vielen Tagen erreicht wurde. Diese wesentliche Erscheinung muß noch eingehend geprüft werden. Mit Versuchen zur Darstellung von einwandfrei chlorfreiem Dioxo-disiloxan für derartige Messungen bin ich zurzeit beschäftigt³⁾. Für die Löslichkeitsversuche ließ sich dasselbe nach dem im Folgenden beschriebenen Verfahren in solcher Reinheit darstellen, daß mit Silbernitrat nur noch eine minimale Opalescenz auftrat. Diese Prüfung fand nicht im Waschwasser statt, vielmehr wurde eine Probe der Verbin-

¹⁾ B. 49, 108 [1916].

²⁾ Buff und Wöhler, A. 104, 94.

³⁾ Anm. bei der Korrektur: Die Darstellung eines absolut chlorfreien, hochwertigen Dioxo-disiloxans ist inzwischen gelungen. Die Leitfähigkeitsmessungen mit diesem Präparat bestätigen einwandfrei die Bildung von Ammoniumsiliat.

dung mit reiner Kalilauge zersetzt und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Anwesenheit von Cl' untersucht. So vermeidet man einerseits die reduzierende Wirkung des Dioxo-disiloxans auf Silbernitrat und wird andererseits der durch Adsorption der direkten Prüfung entzogenen Cl-Ionen habhaft.

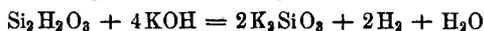
Die Darstellung des Dioxo-disiloxans geschah in der Weise, daß der Dampf von zwischen 34° und 37° siedendem Silicochloroform mittels eines warmen, trocknen Luftstromes in Wasser von 0° geleitet wurde.

Bei dem nachfolgenden Auswaschen mit Eiswasser, das besonders lange und sorgfältig ausgeführt wurde, stellte es sich heraus, daß mit der zunehmenden Reinheit des Präparates auch eine geringe Zersetzung Hand in Hand ging, einerseits in der Richtung, daß unter H-Entwicklung Kieselsäure gebildet wurde, weshalb es auch ausgeschlossen erscheint, ein völlig Cl'-freies Produkt mit 100 % Silicoameisensäure zu erhalten, andererseits unter Abscheidung von braunem, amorphem Silicium, das sich lediglich an der Berührungsfläche mit dem Papierfilter zu bilden scheint und die untersten Schichten des Niederschlages ein wenig gelb färbte. Man kann annehmen, daß die Zersetzung des $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_3$ auch schon in der Kälte nach der sonst nur für die Temperatur über 300° geltenden Gleichung verlaufen kann:



Da sich aber diese Art der Zersetzung nur in den feinsten Anteilen, die stark an das Filter angesogen werden, vollzieht, ist es leicht, durch mechanische Trennung ein siliciumfreies, schneeweißes Produkt zu erhalten. Die mit Eiswasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschene Substanz wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd schließlich im Trockenschrank bei 110° getrocknet, im Achatmörser fein zerrieben und zwecks Erreichung völliger Homogenität gut geschüttelt.

Die Wertbestimmung, d. h. die Bestimmung des Gehaltes an $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_3$, ließ sich am bequemsten im Lungeschen Ureometer ausführen. Zu diesem Zweck wurden etwa 0.05 g in das Zersetzungsgefäß eingetragen und 5 cem 10-proz. Kalilauge in den kleinen Flüssigkeitsbehälter gefüllt. Als Sperrflüssigkeit diente Wasser. Bei der Zersetzung tritt, wie in Sonderversuchen festgestellt wurde, eine Temperaturerhöhung von ca. 1.5° bei den genannten Mengen ein, worauf bei der Ablesung Rücksicht genommen werden muß. Der Berechnung ist die Gleichung:



zugrunde zu legen.

Nach dieser Methode wurde der Gehalt eines Präparates an Silicoameisensäure wie folgt bestimmt:

Angew. Substanz:	0.0454	0.0394	0.0451 g
v =	17.2	15.0	17.3
t =	17°	19°	20°
b =	736	736	737
Prozentgehalt:	80.4	80.0	80.3

Die Wertbestimmung im Ureometer wurde vergleichsweise auch durch Zersetzung mit Ammoniak vorgenommen. Dadurch konnte am überzeugendsten nachgewiesen werden, daß auch diese schwache Base befähigt ist, die Silico-ameisensäure quantitativ zu zersetzen, wodurch dann gleichzeitig die Richtigkeit der Löslichkeitsbestimmungen bewiesen werden konnte. Es zeigte sich in der Tat, daß mit Ammoniak dieselben Mengen Wasserstoff entwickelt werden wie mit Kaliumhydroxyd. Nur geht die Umsetzung nicht wie bei letzterem fast momentan vor sich, sondern in sehr viel milderer Form und gegen das Ende der Reaktion hin sehr langsam, so daß erst nach etwa 20 Minuten die Gesamtmenge an Wasserstoff entwickelt ist.

Wurde die im Zersetzungsgefäß befindliche Lösung nach Beendigung der gasvolumetrischen Bestimmung filtriert und die Menge des in Lösung gegangenen Anteils ermittelt, so zeigte es sich, daß dieser stets ein wenig mehr betrug, als durch den Gehalt an Silico-ameisensäure gerechtfertigt war. Die Erklärung dafür ist durch die (früher festgestellte) Löslichkeit der beigemengten amorphen Kieselsäure im Ammoniak gegeben.

Bestimmung der Löslichkeit.

Die Löslichkeitsversuche wurden in der Weise ausgeführt, daß etwa 0.05—0.06 g Substanz mit 25 ccm 3-n. Ammoniak übergossen und bei Zimmertemperatur 15—20 Minuten stehen gelassen wurden. Darauf wurde in eine Platinschale filtriert, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand nach dem Glühen als SiO_2 gewogen. Der ungelöst gebliebene, auf dem Filter befindliche Teil wurde ebenfalls nach dem Glühen im Platintiegel gewogen. Rechnet man die aus der Lösung erhaltene SiO_2 in $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_3$ um, so erhält man durch Addition der unlöslichen SiO_2 in guter Übereinstimmung die Menge der ursprünglich angewandten Substanz.

Daß der aus dem löslichen Anteil durch Umrechnen von SiO_2 in $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_3$ erhaltene Prozentsatz stets etwas niedriger ausfällt, hat seinen Grund darin, daß außer der vorhandenen Silico-ameisensäure ja stets ein wenig amorphe Kieselsäure in Lösung geht, die bei der Umrechnung nicht in Betracht gezogen werden konnte.

In der nachfolgenden Tabelle sind die drei ersten Bestimmungen durch Umsetzung während 15—20 Minuten, die beiden letzten nach Ablauf einer bedeutend längeren Zeit ausgeführt.

Angew. Sbst.	Dauer	Unlöslich	Löslich als SiO ₂ gewogen	Als Si ₂ H ₂ O ₃ berechnet
1. 0.0536	20 Min.	0.0080 (85.1 %)	0.0507	0.0448 (83.6 %)
2. 0.0588	20 »	0.0090 (84.7 »)	0.0542	0.0472 (81.5 »)
3. 0.0624	15 »	0.0120 (80.8 »)	0.0560	0.0495 (79.4 »)
4. 0.0504	6 Stdn.	0.0088 (82.5 »)	0.0459	0.0406 (80.5 »)
5. 0.0505	44 »	—	0.0518	0.0458 (90.7 »)

Der Versuch Nr. 5 bestätigt, daß bei längerer Einwirkung auch ein erheblicher Teil der beigemengten amorphen Kieselsäure in Lösung geht.

Während bei einer größeren Reihe von Präparaten, die alle auf gleiche Weise hergestellt waren, der Gehalt an Si₂H₂O₃ stets etwa 80 % betrug, verschob sich bei den besonders reinen, durch mehrtägiges Digerieren mit Eiswasser oder Dialysieren erhaltenen das Verhältnis von Si₂H₂O₃ zu SiO₂ stets zu ungunsten des ersteren. Daß für die Bestimmung dieses Verhältnisses, und somit für die Analyse der Dioxo-disiloxan-Präparate überhaupt die Umsetzung mit Ammoniak ein sehr geeignetes Verfahren darstellt, geht aus den nachfolgenden Zahlen klar hervor. Das verwendete Präparat war nicht bei höherer Temperatur getrocknet und demnach stark wasserhaltig.

Die Wasserbestimmung wurde durch Erhitzen auf 200° ausgeführt.

0.0918 g erlitten eine Abnahme von 0.0534 g = 58.17 % H₂O. Wertbestimmung im Ureometer:

0.0964 g, mit KOH zersetzt, ergaben:

12.60 ccm H₂ bei 18° und 737 mm Hg = 27.68 % Si₂H₂O₃.

Löslichkeitsbestimmung:

0.0534 g wurden 20 Minuten bei 18° mit 3-n. NH₃ digeriert.

Rückstand: 0.0070 g = 13.11 % SiO₂.

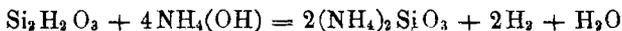
Löslicher Anteil: 0.0170 g SiO₂ = 0.0150 g Si₂H₂O₃ = 28.15 %.

Vergleicht man die einzelnen Bestimmungen, so ergibt sich folgendes Bild:

Löslichkeitsbestimmung:	Wertbestimmung:
Si ₂ H ₂ O ₃ : 28.15	27.68
SiO ₂ : 13.11	14.15 (aus der Differenz)
H ₂ O: 58.74 (aus der Differenz)	58.17 (direkt)
100.00	100.00.

Die untersuchte Reaktion zeigt also ein völlig analoges Verhalten des Dioxo-disiloxans gegen die Hydroxyde des Kaliums und Natriums und des Ammoniums. Somit scheint erwiesen, daß Kieselsäure befähigt ist, Ammoniumsalze zu bilden, die in wässriger Lösung beständig sind. Während die hochmolekulare, amorphe Kieselsäure nur in sehr geringem Maße zur Salzbildung neigt, entsteht das Ammonium-

silicat bei der Reaktion zwischen Ammoniak und $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_3$ gemäß der Gleichung:



in der nach der Theorie verlangten Menge.

Dabei kann angenommen werden, daß im Moment der Entstehung des Salzes die Kieselsäure in einer niedrig-molekularen Form vorliegt, die sich vielleicht sehr rasch, möglicherweise aber auch langsam, entsprechend der ausgesprochenen Neigung zur Polymerisation, in eine hochmolekulare, kolloide Form umwandelt. Mit Hilfe der nach der oben geschilderten Reaktion entstehenden Lösungen wird man diesen Vorgang vielleicht feststellen können. Untersuchungen darüber befinden sich im Gange.

74. Rudolf Wilkendorf:

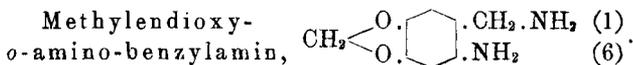
Über einige Derivate des Piperonals.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. Januar 1919.)

I. Chinazolin-Derivate.

Das Ausgangsmaterial zu den folgenden Untersuchungen bildete das *o*-Amino-piperonal-oxim, das aus dem Piperonal durch Nitrieren, Oximieren und darauffolgende Reduktion mit Schwefelammonium gewonnen war¹⁾. Das Piperonal wurde zunächst nach den Angaben von Arthur Henry Salway²⁾ nitriert. Bei der Herstellung größerer Mengen war es jedoch sehr störend und zeitraubend, daß sich das Piperonal nach dem Eintragen in die Salpetersäure zu kleinen Klümpchen zusammenballte, die durch Zerdrücken mit einem Glasstabe zerkleinert werden mußten. Dies wird vermieden, wenn man das Piperonal (50 g) in der gleichen Menge Eisessig löst und aus einem Tropftrichter langsam in die kräftig turbinierte und gekühlte Salpetersäure (500 ccm, $D = 1.41$) einfließen läßt. Die weitere Verarbeitung erfolgt in der von Salway angegebenen Weise.



5 g *o*-Amino-piperonal-oxim werden in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst, unter sehr starkem Turbinieren innerhalb $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden 200 g $2\frac{1}{2}$ -prozentiges Natriumamalgam nach und nach eingetragen

¹⁾ Haber, B. 24, 625 [1891].

²⁾ Soc. 95, 1163 [1909].