

**1. R. Schwarz und H. Deisler: Notiz zur Abhandlung
über die Existenzfrage des Zirkommonoxyds.**

(Eingegangen am 10. November 1919.)

In unserer vor kurzem über das obige Thema veröffentlichten Arbeit¹⁾ haben wir einer Abhandlung von E. Wedekind nicht Erwähnung getan, die im Zusammenhang mit der von uns behandelten Frage steht. In seiner »Studie über das elementare Zirkon, II.«²⁾ hat dieser Forscher die vorliegenden älteren Untersuchungen von Cl. Winkler und Dennis und Spencer über die Reduktion des Zirkondioxyds mit Magnesium einer Nachprüfung unterzogen. Er erhielt, ähnlich wie wir, Reaktionsprodukte mit etwa 80 % elementarem Zirkon, deren Gehalt er durch eine abermalige Reduktion noch ein wenig erhöhen konnte, ohne aber bis zu einem dem Suboxyd ZrO entsprechenden Gehalt von 85 % Zr zu gelangen. Er schließt daher, daß sich auf diesem Wege für die Existenz eines Monoxyds keine Anhaltspunkte ergeben hätten. Wedekind hat, was uns ebenfalls entgangen war, schon die Behandlung im Chlorstrom zur Trennung von Zirkondioxyd und elementarem Zirkon angewendet, welche Methode auch wir für unsere Untersuchung herangezogen haben.

**2. Robert Schwarz und Richard Souard: Ammonium-
silicat (III).**

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

(Eingegangen am 10. November 1919.)

Die gemäß zweier früherer Abhandlungen³⁾ durch Umsetzung von Ammoniak mit Kieselsäure und Dioxo-disiloxan entstehenden Ammonium-silicat-Lösungen wurden einer eingehenderen Untersuchung, insbesondere durch Leitfähigkeitsmessungen unterworfen. Es galt hierbei zunächst, den analytisch verfolgten Lösungsvorgang durch Feststellung einer entsprechenden Erhöhung der Leitfähigkeit als Salzbildung zu bestätigen. Weiterhin erschien die Feststellung von

¹⁾ B. 52, 1896 [1919]. ²⁾ A. 395, 191 ff.³⁾ B. 49, 2358 [1916]; 52, 601 [1919].

Interesse, in welcher Weise die verschiedenen, zur Herstellung von Ammonium-silicat führenden Ausgangsstoffe die Leitfähigkeit beeinflussen. Entsteht stets das gleiche Silicat, wenn das SiO_2 -Molekül aus Dioxo-disiloxan oder aus hydratischer Kieselsäure stammt? Ist die aus Natrium-silicat entstandene Kieselsäure identisch mit der durch Hydrolyse aus SiF_4 , SiCl_4 oder SiH_4 erhaltenen, und hat der verschiedene Wassergehalt solcher Hydrate einen Einfluß?

Für die einwandfreie Beantwortung dieser und anderer Fragen war vor allen Dingen die Darstellung völlig elektrolytfreier Ausgangsstoffe notwendig. Diese gelang mit Hilfe des unten beschriebenen Reinigungsverfahrens in einem mit Kollodium-Membran versehenen Rühr-Dialysator. Zur Messung der Leitfähigkeit verwendeten wir wegen der Angreifbarkeit des gewöhnlichen Glases durch Ammoniak ein Gefäß aus Quarzglas, auf dessen Konstruktion weiter unten eingegangen wird.

Entsprechend der energischen Umsetzung, die das Dioxo-disiloxan in Ammoniak erleidet, zeigt sich auch bei der Aufnahme der Leitfähigkeitskurve ein wesentlich anderes Bild als bei Kieselsäure. Aus den in Tabelle 1 zusammengestellten Versuchen, von denen einer graphisch in Fig. 1 wiedergegeben ist, ersieht man das sprunghafte Ansteigen der Leitfähigkeit während weniger Minuten. Nach etwa 1 Stunde ist die Hauptreaktion erledigt, und nur die in kleiner Menge im ursprünglichen Produkt vorhandene Kieselsäure veranlaßt, daß noch weiter eine unbedeutende Erhöhung eintritt. Auch diese erlischt nach etwa 12—15 Stunden. Die Leitfähigkeitsmessungen am Lösungsvorgang und der früher beschriebene analytische Befund zeigen also völlige Übereinstimmung.

Die so erhaltenen Ammonium-silicat-Lösungen bleiben, wie uns ein über einen Zeitraum von 26 Tagen durchgeführter Dauerversuch zeigte (Tab. 1 Nr. 4) unverändert. Ein Absinken der spez. Leitfähigkeit tritt nicht ein, und somit erfolgt auch keine nachträgliche Polymerisation der Kieselsäure, die man vielleicht hätte vermuten können.

Eine Bestätigung für die bei der Auflösung eintretende Bildung eines kieselsauren Salzes bietet der Vergleich der Reaktion in Natronlauge. In einer $\frac{1}{10}$ -NaOH wurde $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_3$ und in anderen Versuchen kolloidales SiO_2 gelöst. Wie zu erwarten, verläuft die Reaktion hier viel lebhafter und rascher als in $\text{NH}_4.\text{OH}$. Einige in Tabelle 2 wiedergegebene Versuche zeigen nun, daß hier durch die Auflösung des SiO_2 keine Erhöhung, sondern eine Verminderung der Leitfähigkeit eintritt, weil die Masse der leicht beweglichen OH-Ionen bei der Salzbildung verringert und durch schwer bewegliche Ionen der Kieselsäure ersetzt wird. Bei der schwachen, wenig dissoziierten Base zeitigt dieselbe Reaktion eine Vermehrung der Ionen.

Tabelle 1.

Reaktionsverlauf $\text{NH}_4.\text{OH} + \text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. (Angew. je 80 ccm 3-n. $\text{NH}_4.\text{OH}$.)

Ver- such Nr.	Mes- sungs- zeiten	Leitfähigkeit $t = + 18^\circ$	Δk	In Lösung gefundene SiO_2 g	Q. 10 ⁴	Zusammen- setzung des an- gewandten $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	angew. Menge g
1	0 10' 55' 80'	$k = 0.00110$ 151 177 182	0 41 67 72	0.0906	79	4.5% H_2O 74.6 » $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 20.9 » SiO_2	0.1204
2	0 1 1/2 h 3h 17 1/2 h 42h 98h	$k = 0.00110$ 198 202 206 209 213	0 88 92 96 99 103	0.1370	75	wie oben.	0.1370
3	0 10' 20h 21h	$k = 0.00110$ 118 124 125	0 8 14 15	0.0218	70	5.6% H_2O 80.4 » $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 14.0 » SiO_2	0.0264
4 (Dauer- versuch)	0 10' 15h 87h 26 Tage	$k = 0.00110$ 155 178 180 180	0 45 68 70 70	0.1050	67	5.9% H_2O 81.3 » $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 12.8 » SiO_2	0.1080
5	0 15' 1 1/4 h 2 3/4 h 4 3/4 h	$k = 0.00110$ 117 121 123 123	0 7 11 13 13	0.0262	50	3.8% H_2O 63.7 » $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 32.5 » SiO_2	0.0426
6	0 10' 2h 5h	$k = 0.00110$ 131 141 144	0 21 31 34	0.0710	48	2.0% H_2O 91.7 » $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 6.3 » SiO_2	0.0800
7	0 1h 8h 23h	$k = 0.00110$ 118 121 122	0 8 11 12	0.0252	47	9.4% H_2O 73.6 » $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 17.0 » SiO_2 (nachträgl. H_2O -Aufnahme)	0.0470
8	0 30' 14h 18h	$k = 0.00110$ 119 123 123	0 9 13 13	0.0426	30	0.3% H_2O (dargestellt aus dem Präparat v. Versuch Nr. 3.)	0.0494
9	0 5' 16h 20h	$k = 0.00110$ 110 122 123	0 0 12 13	0.0440	29	0.2% H_2O 91.1 » $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 8.7 » SiO_2	0.0504

Tabelle 2.
 Reaktionsverlauf $\text{NaOH} + \text{SiO}_2$ ($\text{KOH} + \text{SiO}_2$).
 (Angew. je 60 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lösung.)

Versuch Nr.	Lösungs-Mittel	Zeit	Leitfähigkeit $t = + 18$	Δk	gelöste Substanz
1	NaOH	0	$k = 0.00201$	0	} 0.1078 g $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_3$
		5'	164	- 37	
		20'	158	- 43	
		15h	154	- 47	
2	NaOH	0	$k = 0.00201$	0	} 0.1100 g SiO_2 (koll. Lsg.)
		3'	165	- 36	
		5 $\frac{1}{2}$ h	143	- 58	
		21	138	- 63	
3	KOH	0	$k = 0.00228$	0	} 0.110 g SiO_2 (koll. Lsg.)
		3'	181	- 47	
		90'	166	- 62	
		23h	151	- 77	

Die bei Versuchen mit SiO_2 gemachte Beobachtung, daß die Löslichkeit stark vom Wassergehalt beeinflußt wird, veranlaßte uns zu entsprechenden Versuchen mit Dioxo-disiloxan. Es wurde der bei einigen Präparaten noch vorhandene Wassergehalt durch Erhitzen auf 150° verringert bzw. ganz entfernt und die Wirkung der Entwässerung auf die Leitfähigkeit festgestellt.

Dabei zeigte sich, wie aus Tabelle 1 (Versuche mit 2 und 0.2 % H_2O) hervorgeht, daß sowohl die Auflösungsgeschwindigkeit, als auch die k -Werte und die Menge des gelösten SiO_2 zurückgehn. Um zu erkennen, ob die Zunahme der Leitfähigkeit dennoch proportional der gelösten Menge geblieben, ob mit anderen Worten der Quotient aus Leitfähigkeitserhöhung und gelöster Menge SiO_2 konstant sei, wurde bei allen Versuchen stets dieser Wert, bezeichnet mit Q , berechnet und in die Zusammenstellung der Versuchsdaten eingetragen. Es ergibt sich, daß dieses Q mit abnehmendem Wassergehalt kleiner wird, eine Erscheinung, die ganz analog auch bei den Versuchen mit SiO_2 auftritt, und auf die wir zusammenfassend weiter unten eingehen wollen. Hier sei nur noch folgender Versuch erwähnt: Es wurde ein Dioxo-disiloxan mit 5.9 % H_2O mit dem Q -Wert = 0.0067 bei 200° völlig entwässert und gab dann den Wert 0.0030, der in Übereinstimmung steht mit einem Präparat von 0.2 % H_2O -Gehalt, wo $Q = 0.0029$ war. Umgekehrt wurde nun ein wasserarmes Dioxo-disiloxan (mit 2 %), das in Versuch 6 den Wert 0.048 für Q ergeben hatte, durch

mehrtägiges Stehenlassen in Eiswasser aufgequollen, so daß es einen Wassergehalt von 9.4 % erhielt. Trotz dieses hohen Gehalts erreicht nunmehr dieses Präparat nicht wieder den für wasserreichere üblichen Q-Wert, vielmehr bleibt (Versuch 7) Q genau so niedrig wie es beim Ausgangsprodukt gewesen war. Demnach kann eine nachträgliche Aufnahme von Wasser die Veränderungen, die einmal durch Wasserabgabe im Molekül eintraten, nicht wieder wettmachen.

Es wurde bei dieser Gelegenheit auch untersucht, ob die eigentliche, analytisch festzustellende Löslichkeit in Ammoniak mit dem Wassergehalt zusammenhängt. Diese ist in der Tat nicht vollkommen, wenn nicht eine bestimmte Menge hydratischen Wassers vorhanden ist. Während bei wasserreichen Präparaten im Verlauf einer halben Stunde das Dioxo-disiloxan quantitativ vom Ammoniak gelöst wird — eine Erscheinung, die laut einer früheren Abhandlung¹⁾ zur quantitativen Analyse von Kieselsäure-Dioxo-disiloxan-Gemischen verwertet werden konnte —, verläuft die Reaktion bei wasserarmen Substanzen nicht unter völliger Auflösung der durch die Zersetzung entstandenen Kieselsäure (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Löslichkeit von Dioxo-disiloxan in 3-n. Ammoniumhydroxyd.

cem NH ₄ . OH	%o-Gehalt des Dioxo-disiloxans			gelöste Menge H ₂ Si ₂ O ₃ in %o	%o-Differenz von Spalte 2 und 5
	%o H ₂ Si ₂ O ₃	%o SiO ₂	%o H ₂ O		
1	2	3	4	5	6
25	27.7	14.1	58.2	28.1	0.4
25	74.6	20.9	4.5	69.6	5.0
80	91.7	6.3	2.0	76.9	14.8
25	73.6	17.0	9.4	71.1	2.5

Dagegen ergibt sich nun die interessante Erscheinung, daß die nachträgliche Wasseraufnahme durch Quellung, die eine Erhöhung des Q-Werts, wie oben gesagt, nicht zur Folge hatte, die Löslichkeit in Ammoniak derart steigert, daß nur noch ein Fehlbetrag von 2.5 % übrig bleibt, wohingegen die wasserarme Substanz vor der Quellung eine Differenz von 14.8 % gezeitigt hatte.

Daraus folgt, daß die bei der Zersetzung der nachträglich gequollenen Substanzen in Lösung gegangene Kieselsäure andersartig, nämlich höher polymerisiert, gestaltet sein muß, da sie bei gleicher Menge einen viel niedrigeren Wert für k erzielt. Daß die hier vorhandene Molekülgröße jedoch noch lange nicht den Wert für

¹⁾ B. 52, 601 [1919].

kolloidale Teilchen erreicht, geht daraus hervor, daß die gelöste Kieselsäure noch die Poren der Zsigmondyschen Filter (s. Versuche) zu passieren vermag.

In Verfolg der Frage, ob die Leitfähigkeitserhöhungen nur von der gelösten SiO_2 -Menge — vorausgesetzt einen entsprechenden Wassergehalt — abhängt, oder ob der Molekularzustand der in Lösung gehenden Kieselsäure einen Einfluß hat, untersuchten wir das Verhalten einer Anzahl von Ammonium-silicat-Lösungen, die mit Kieselsäuren verschiedenen Ursprungs gewonnen waren.

Wir benutzten hierzu Kieselsäure-Sole und -Gele in verschiedenen Formen, amorphe hydratische und wasserfreie geglähte Kieselsäure, ferner Hydrate, die durch Hydrolyse aus SiCl_4 , SiF_4 und SiH_4 gewonnen waren. Sole wie Gele wurden in dem unten beschriebenen Rühr-Dialysator tagelang bis zur völligen Reinheit dialysiert.

Die direkte Umsetzung von Monosilan mit wäßrigem Ammoniak zu Ammonium-silicat ohne Isolierung der durch die Hydrolyse entstehenden Kieselsäure ist deshalb besonders angenehm, weil man so SiO_2 ohne Verunreinigung durch Mineralsäure erhält, die in allen anderen Fällen erst mühevoll entfernt werden muß. Da die Werte für die Leitfähigkeit solcherart entstehender Lösungen mit den aus gereinigten Kieselsäure-Präparaten erhaltenen übereinstimmen, wird eindeutig bewiesen, daß es entgegen der Annahme mancher Autoren (Jordis¹⁾), wohl gelingt, durch Dialyse völlig reine Kieselsäure herzustellen. Die Umsetzung des Monosilans ist im Rahmen dieser Arbeit nur zu einer vorläufigen Orientierung ausgeführt worden und dementsprechend unvollständig und behelfsmäßig. Eingehendere Untersuchungen, auch unter Heranziehung der höheren Homologen, sollen noch erfolgen. Immerhin ist schon jetzt ein Vergleich zwischen dem aus der festen, polymeren Kieselsäure in Lösung gehenden SiO_2 und dem aus der gasförmigen, monomolekularen Siliciumverbindung entstehenden möglich, und unsere Versuche zeigen, daß in beiden Fällen ein Molekül bzw. Ion gleicher Größe entsteht.

Die Resultate der Leitfähigkeitsmessungen sind in der nachfolgenden Tabelle 4 aufgezeichnet und jeweils ein Versuch graphisch in Fig. 1 wiedergegeben. An Hand der nebeneinander gestellten Kurven erkennt man die verschiedene Art und Weise, in der sich der Auflösungs Vorgang bei den verschiedenen Kieselsäure-Präparaten und dem Dioxo-disiloxan vollzieht. Bei letzterem ist der Vorgang während einiger Minuten in der Hauptsache beendet, beim Sol dauert

¹⁾ Jordis und Kanter, Z. a. Ch. 35, 16—22 [1903].

Tabelle 4.

Reaktionsverlauf $\text{NH}_4.\text{OH} + \text{SiO}_2$. (Angew. je 80 ccm 3 n. $\text{NH}_4.\text{OH}$.)A. Versuche mit SiO_2 aus reinem Natriumsilicat.

Ver- such Nr.	Mes- sungs- zeiten	Leitfähigkeit $t = + 18^\circ$	Δk	In Lösung gef. SiO_2 g	$Q \cdot 10^4$	angew. SiO_2	
						%-Gehalt H_2O	Menge in g
1	0	$k = 0.00110$	0			15.4	0.1642
	5'	113	3				
	15h	138	28				
	18h	148	38				
	22h	182	72				
	69h	195	85				
	87h	204	94	0.1174	81		
2	0	$k = 0.00110$	0			12.0	0.0554
	5h	123	13				
	21h	126	16	0.0232	69		
3	0	$k = 0.00110$	0			Sol	—
	5'	131	21				
	1h	134	24				
	4	146	36				
	7	156	46				
	21	168	58	0.1022	57		
4	0	$k = 0.00110$	0			Sol	—
	20'	130	20				
	10h	174	64				
	12	174	64	0.1166	55		
5	0	$k = 0.00110$	0			75.7 (Gel)	0.4464
	5'	120	10				
	2h	126	16				
	8h	134	24				
	25h	137	27	0.0594	55		
6	0	$k = 0.00110$	0			wäBr. Gel.	—
	15'	127	17				
	2h	194	84				
	7	217	107				
	24	231	111				
	48	255	145				
	144	268	158				
	192	281	171	0.3296	53		
	ca. 95						
7	0	$k = 0.00110$	0			6.7	0.1162
	16h	127	17				
	24	134	24				
	45	139	29				
	68	151	41				
	120	156	46	0.0844	53		

Ver- such Nr.	Mes- sungs- zeiten	Leitfähigkeit $t = +18^\circ$	Δk	In Lösung gef. SiO_2 g	Q. 10^4	angew. SiO_2	
						%-Gehalt H_2O	Menge in g
8	0	$k = 0.00110$	0	0.0080	38	2.3	0.0442
	17 ^h	113	3				
9	0	$k = 0.00110$	0	0.0180	28	0.5	0.0470
	24 ^h	111	1				
	48	112	2				
	72	115	5				
10	0	$k = 0.00110$	0	0.1574	22	0.0	0.1712
	1'	111	1				
	10'	117	7				
	15 ^h	143	33				
	23	156	46				

B. Versuche mit SiO_2 aus käuflichem Natriumsilicat.

11	0	$k = 0.00110$	0	0.1280	70	92.6 (Gel)	—
	14 ^h	118	8				
	16 ^h	171	61				
	24 ^h	195	85				
	39 ^h	199	89				
12	0	$k = 0.00110$	0	0.0272	63	81.0 (Gel)	0.2434
	15 ^h	124	14				
	17 ^h	127	17				
13	0	$k = 0.00110$	0	0.0340	65	61.0 (Gel)	0.2280
	16 ^h	132	22				
14	0	$k = 0.00110$	0	0.0274	55	15.6	0.0500
	3 ^h	117	7				
	5	118	8				
	24	125	15				
15	0	$k = 0.00110$	0	0.0400	45	10.0	0.0500
	48 ^h	128	18				
16	0	$k = 0.00110$	0	0.0304	49	2.5	0.0480
	90'	112	2				
	18 ^h	125	15				
17	0	$k = 0.00110$	0	0.0278	29	0.5	0.0475
	6 ^h	116	6				
	72	118	8				

C. Versuche mit SiO_2 aus Siliciumtetrafluorid.

Ver- such Nr.	Mes- sungs- zeiten	Leitfähigkeit $t = + 18^\circ$	Δk	In Lösung gef. SiO_2 g	Q. 10^4	angew. SiO_2	
						%-Gehalt H_2O	Menge in g
18	0	$k = 0.00110$	0	0.0750	78	38.3	0.1332
	20'	111	1				
	4 ^h	120	10				
	18	151	41				
	70	167	57				
19	0	$k = 0.00110$	0	0.0378	58	24.4	0.0450
	16 ^h	123	13				
	72	132	22				
20	0	$k = 0.00110$	0	0.0326	49	15.0	0.0422
	75'	119	9				
	48 ^h	126	16				
21	0	$k = 0.00110$	0	0.0144	14	0.0 (600°)	0.0400
	16 ^h	111	1				
	72	112	2				
22	0	$k = 0.00110$	0	0.0130	0	0.0 (1000°)	0.0460
	48 ^h	110	0				

D. Versuche mit SiO_2 aus Siliciumtetrachlorid.

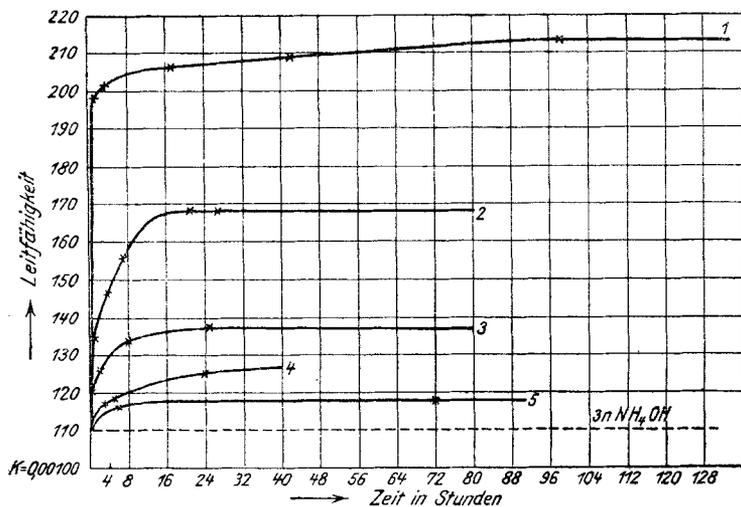
23	0	$k = 0.00110$	0	0.0526	76	89.0 (Gel)	0.4316
	20'	118	8				
	21 ^h	150	40				
24	0	$k = 0.00110$	0	0.0270	74	Sol	0.0310
	30'	113	3				
	15 ^h	130	20				
25	0	$k = 0.00110$	0	0.0746	70	16.0	0.0948
	30'	145	35				
	2 ^h	152	42				
	16 ^h	162	52				
26	0	$k = 0.00110$	0	0.0318	69	8.5	0.0486
	21 ^h	132	22				
27	0	$k = 0.00110$	0	0.0592	46	4.5	0.0700
	48 ^h	137	27				
28	0	$k = 0.00110$	0	0.0528	42	1.0	0.0584
	48 ^h	132	22				
29	0	$k = 0.00110$	0	0.0126	30	0.0 (500°)	0.0472
	17 ^h	114	4				
30	0	$k = 0.00110$	0	0.0072	0	0.0 (1000°)	0.0520
	48 ^h	110	0				
	14 Tage	110	0				

E. Versuche mit SiO_2 aus Siliciumwasserstoff.

Versuch Nr.	Dauer des Versuchs	Leitfähigkeit $t = +18^\circ$	Δk	In Lösung gefundene SiO_2 g	Q. $\cdot 10^4$
1	0 9 1/2 h	$k = 0.00110$ 123	0 13	0.0227	57
2	0 6 h	$k = 0.00110$ 123	0 13	0.0168	77
3	0 8 1/2 h	$k = 0.00110$ 117	0 7	0.0100	70
4	0 17 h	$k = 0.00110$ 125	0 15	0.0230	65
5	0 4 1/2 h	$k = 0.00110$ 114	0 4	0.0058	69
6	0 3 1/2 h	$k = 0.00110$ 117	0 7	0.0098	71

Figur 1.

Leitfähigkeit von Ammonium-silicat-Lösungen.



1. Reaktion mit Dioxo-disiloxan (Tabelle 1, 3).
2. » » Kieselsäure-Sol (Tabelle 4, 3).
3. » » -Gel (Tabelle 4, 5).
4. » » amorphem Hydrat (Tabelle 4, 14).
5. » » » (Tabelle 4, 17).

er etwa 12 Stunden; in derselben Zeit erreicht auch die sehr viel flachere Gel-Kurve ihr Maximum, während der Prozeß bei der hydratischen Kieselsäure mit 7 % Wasser langsam, aber stetiger verlaufend erst nach etwa 200 Stunden völlig beendet wird. Diese letzte Kurve korrespondiert mit der früher¹⁾ beschriebenen Löslichkeitskurve. In den Tabellen findet sich ferner ein Hinweis auf die Entstehung, die Form und den Wassergehalt der einzelnen Kieselsäure-Präparate. Über die Darstellung der Ammonium-silicat-Lösungen aus SiH_4 wird weiter unten berichtet.

Einer Berechnung der molekularen Leitfähigkeit und weiterhin der Überführungszahl des Kieselsäure-Ions aus den k -Werten steht unsere Unkenntnis über die Art des gebildeten Salzes, den Grad seiner Dissoziation und der hydrolytischen Spaltung hindernd im Wege. Den Dissoziationsgrad gleich 1 zu setzen, erscheint bei dem großen Überschuß an Ammoniak in der Lösung nicht angängig, und da man auch λ_∞ nicht bestimmen oder errechnen kann, so muß man auf die Ermittlung der genannten Größen verzichten. Dafür ist es aber möglich, durch einen Vergleich des Quotienten λ aus Leitfähigkeitserhöhung und gelöster Menge SiO_2 , $\lambda/m = Q$ (vergl. Spalte 6 der Tabellen) einen Einblick in den Molekularzustand der Kieselsäure, wenn auch nur in relativen Werten, zu bekommen.

Der besseren Übersicht halber ist in Tabelle 5 ein Auszug der vorhergehenden Tabellen zusammengestellt. Ein Vergleich der Q -Werte ergibt eine Abhängigkeit vom Wassergehalt in besonders augenfälliger Weise. Ferner ist das verwendete Ausgangsmaterial von Einfluß, und schließlich scheint auch das Alter der Präparate eine Rolle zu spielen.

Tabelle 5.
Abhängigkeit von Q vom Prozentgehalt an H_2O .
Versuche mit Dioxo-disiloxan.

Nr.	% $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_3$	% H_2O	$Q \cdot 10^4$	Mittlere Werte von $Q \cdot 10^4$
1	74.6	4.5	79	73
2	74.6	4.5	75	
3	80.0	5.6	70	
4	81.3	5.9	67	
5	63.7	3.8	50	48
6	91.7	2.0	48	
7	73.6	*)9.4	47	
8	87.2	0.3	30	29
9	91.1	0.2	29	

*) Durch nachträgliche Quellung war der H_2O -Gehalt von 2% auf 9.4% erhöht, siehe S. 4—5.

¹⁾ B. 49, 2359 [1916].

Versuche mit SiO_2 A. SiO_2 aus reinem Natriumsilicat.

Nr.	% H_2O	Q. 10^4
1	15.4	81
2	12.0	69
3	Sol	57
4	>	55
5	*)75.7	55
6	wäbr. Gel (ca. 95%)	53
7	6.7	53
8	2.3	38
9	0.5	28
10	0.0	22

B. SiO_2 aus käuflichem Natriumsilicat.

Nr.	% H_2O	Q. 10^4
11	92.6	70
12	81.0	63
13	61.0	65
14	15.6	55
15	10.0	45
16	2.5	49
17	0.5	29

*) Ein aus amorphem SiO_2 -Hydrat durch Wasseraufnahme dargestelltes Gel.

C. SiO_2 aus Siliciumtetrafluorid.

Nr.	% H_2O	Q. 10^4
18	38.3	78
19	24.4	58
20	15.0	49
21	(600°) 0.0	14
22	(1000°) 0.0	0

D. SiO_2 aus Siliciumtetrachlorid.

Nr.	% H_2O	Q. 10^4
23	89.0	76
24	Sol	74
25	16.0	70
26	8.5	69
27	4.5	46
28	1.0	42
29	(5000°) 0.0	30
30	(10000°) 0.0	0

E. Versuche mit SiO_2 aus Siliciumwasserstoff.

Nr.	Q. 10^4
1	57
2	77
3	70
4	65
5	69
6	71

Eine Verringerung des Wassergehaltes hat auch eine Abnahme von Q zur Folge. Diese ist jedoch nicht kontinuierlich, sondern erfolgt — unter Berücksichtigung von Messungsfehlern und möglicher Mischwerte — augenscheinlich in drei Stufen, um die sich die einzelnen Werte gruppieren, nämlich 75, 50 und 25. Beim Dioxo-disiloxan gehören die Präparate bis zu einem Wassergehalt

von 4.5 % zur ersten Gruppe; zur zweiten Gruppe gehören die mit niedrigerem bis 2 % (ferner das durch nachträgliche Quellung wasserreich gewordene) und zur dritten die fast wasserfreien. In ganz gleicher Weise gruppieren sich die mit Kieselsäure erhaltenen Werte. Sämtliche wasserreichen Präparate ergeben, unabhängig vom Ausgangsmaterial, $Q = 75$, alle vollständig oder fast vollständig entwässerten 25. Der mittlere Wert 50 zeigt keine scharfe Zusammengehörigkeit mit einer oberen und unteren Grenze des Prozentgehaltes an Wasser, sondern setzt bei dem einen Präparat früher, beim anderen später ein. Diese Unstimmigkeit findet ihre wahrscheinliche Erklärung durch die schwer zu vermeidende Ungleichmäßigkeit bei der Entwässerung und dementsprechende Mischwerte. Auch Alterserscheinungen mögen hier mitsprechen. Daß dieser Faktor eine Rolle spielt, konnte an einem Präparat nachgewiesen werden, das frisch bereitet mit 16 % H_2O einen Wert von 70, nach 2 Monaten einen solchen von 30 bei gleichgebliebenem Wassergehalt ergab.

Wird die Entwässerung bei sehr hoher Temperatur vorgenommen, so sinkt Q unter den Durchschnittswert 25 und wird bei einer durch 1-stündiges Erhitzen auf 1000° getrockneten Substanz gleich Null. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit tritt jetzt nicht mehr ein, woraus man schließen kann, daß die Kieselsäure in einen krystallinen Zustand (Cristobalit) übergegangen sei.

Die verschiedenen Werte von Q lassen den Schluß zu, daß die in Lösung befindliche Kieselsäure sich in verschiedenen Molekülgrößen befindet. Diese verhalten sich wie 1:2:3.

Ob man für die aus dem monomolekularen SiH_4 durch direkte Umsetzung mit Ammoniak entstehende Kieselsäure auch die einfache Molekülgröße in Lösung in Anspruch nehmen darf, erscheint bei dem großen Bestreben aller Silicium-Verbindungen, sich beim Übergang in Sauerstoff-Verbindungen zu polymerisieren, fraglich. Interessant ist jedenfalls, daß bei der Umsetzung des SiH_4 die gleiche Molekülgröße gebildet wird, wie bei der Auflösung des Dioxo-disiloxans und der hydratischen Kieselsäure.

Die Größenordnung der spez. Leitfähigkeit und die durch eine Überschlagsrechnung erhaltenen Werte der molekularen Leitfähigkeit berechtigen schließlich auch zu der Vermutung, daß eine Komplexbildung zwischen NH_3 und SiO_2 eintritt, über deren Zusammensetzung man allerdings zunächst auch nichts mit Bestimmtheit aussagen kann.

Sicher erwiesen ist, daß dem Wassergehalt des Ausgangsstoffes eine ausschlaggebende Bedeutung für die Molekülgröße in Lösung

zukommt. Sinkt dieser unter einen bestimmten Wert, so entsteht eine höherpolymerisierte Kieselsäure. Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Mylius und Groschuff¹⁾, die mit Hilfe der Eiweißfällung eine aus wasserhaltigen Silicaten entstehende niedrigmolekulare α -Kieselsäure und eine aus wasserfreien Silicaten stammende, hochmolekulare, Eiweiß koagulierende β -Kieselsäure erkannten.

Versuche.

Darstellung reinen Dioxo-disiloxans.

Das beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff über kristallisiertes Silicium bei einer Temperatur von etwa 450° erhaltene Gemisch von chlorierten Abkömmlingen des Monosilans wurde in mit fester Kohlensäure gekühlten Vorlagen aufgefangen und darauf durch zweifache Destillation zunächst in oberhalb und unterhalb 45° siedende Fraktionen zerlegt. Der niedriger siedende Teil wurde dann unter Benutzung eines Gefäßes mit warmem Wasser als Heizquelle so oft fraktioniert, bis eine konstant bei 33° übergehende Fraktion erhalten wurde, wozu mindestens sechsfache Destillation erforderlich war. Bemerkenswert ist hierbei, daß in dem ursprünglichen Gemisch noch Anteile vorhanden sind, die schon bei 21—30° sieden.

Das erhaltene reine Trichlor-monosilan, SiHCl_3 , wurde nun mit Wasser von 0° zu Dioxo-disiloxan umgesetzt. Es befand sich in einem mit Zu- und Ableitungsrohr verbundenen Rundkölbchen, durch, das ein langsamer Strom von trockenem Kohlendioxyd strich. Der bei Zimmertemperatur allmählich mit fortgeführte Dampf gelangte durch das am Ende zum Trichter erweiterte Ableitungsrohr in ein von außen gekühltes Becherglas mit eiskaltem Wasser, in dem unterhalb der Trichteröffnung ein kleiner Rührer kreiste. Die sehr allmählich verlaufende Umsetzung vermochte die Temperatur des Wassers niemals über +0.5° zu erhöhen. Für die Zersetzung von 42 ccm SiHCl_3 wurden beispielsweise bei einem Versuch 3 Stunden benötigt.

Zur Reinigung des Dioxo-disiloxans von der Salzsäure hat sich nach vielerlei Versuchen folgendes Verfahren als das zweckmäßigste erwiesen: Das durch Filtration von der Hauptmenge der Flüssigkeit befreite Präparat wird in einen mit einer Kollodium-Membran versehenen Dialysator mit destilliertem Wasser von 0° dialysiert. Zur Beschleunigung des Vorganges kreist in dem inneren Dialysiergefäß ein Rührer. Das ständig sich erneuernde Wasser wird einer erhöht aufgestellten Vorratsflasche entnommen und passiert eine lange, von

¹⁾ B. 39, 116 [1906].

außen mit Eis gekühlte Bleischlange. Nach 6 Tagen ist keine Spur von Cl' mehr in dem Dioxo-disiloxan nachweisbar. Es wird dann noch weitere 3 Tage dialysiert, schließlich abgenutscht, mit Alkohol und Äther sorgfältig gewaschen und über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Die bei früheren Versuchen beobachtete Zersetzung unter Abscheidung gelbgefärbter Produkte konnte bei dieser Darstellungsmethode nicht beobachtet werden. Es gelang jetzt, Präparate von nur sehr geringem Kieselsäure-Gehalt zu erhalten, deren Prozentgehalt an Dioxo-disiloxan meist 92 % betrug. Für die Analyse bewährte sich, wie bereits früher angegeben, das Lungesche Ureometer.

Analysen-Beispiel:

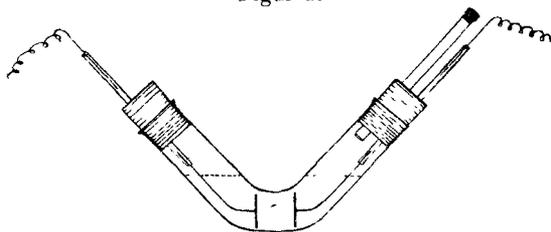
Angew. Sbst.: 0.0949 g. Volumen des mit 10-proz. KOH entwickelten Wasserstoffs: 41.9 ccm (24.5°, 745 mm). Gefundene Menge $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_3$: 91.7 %.

Angew. Sbst.: 0.0960 g; $v = 42.4$ ccm (24°, 744 mm). Gefundene Menge $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_3$: 91.6 %.

Leitfähigkeitsmessungen.

Versuche mit dem üblichen Widerstandsgefäß nach Arrhenius zeigten, daß bei längerer Einwirkung des Ammoniaks auf das Glas des Gefäßes und der Elektroden-Zuführung ein geringes, aber ständiges Wachsen der Leitfähigkeit eintritt. Es war daher notwendig, Glas völlig aus der Apparatur auszuschalten und ein Quarzglas-Gefäß zu verwenden. Um auch die zur Isolation der Elektrodendrähte dienenden Glasröhren entbehren zu können, mußte eine abweichende Anordnung der Elektroden vorgenommen werden, wobei es gleichzeitig zweckmäßig erschien, diese vertikal zu stellen, damit sich auf ihnen kein störender Niederschlag von Kieselsäure-Flocken ansammeln konnte. Es wurde ein zweiseitenklig aufgebogenes Quarzglas-Rohr verwendet, wie es in Fig. 2 abgebildet ist. Die Elektroden bestehen aus kreis-

Figur 2.



runden, platinierten Platinplatten, die durch starke Platinstäbe getragen werden. Diese sind in ihrem obersten Teile, der nicht mehr mit der Flüssigkeit in Berührung kommt, in Glasröhren eingeschmolzen

zen und werden so durch die abschließenden Gummistopfen hindurchgeführt. Durch einen der beiden Stopfen führt ferner ein 0.8 mm weites Glasrohr, das das Einbringen von Substanz gestattet. Der Abstand der Elektroden beträgt 2 cm. Die Kapazität wurde durch Messung mit gesättigtem Gipswasser ermittelt.

In diesem Gefäß zeigte sich nun auch bei mehrtägigen Versuchen keine Spur einer Leitfähigkeitszunahme des Ammoniaks. Wir prüften bei dieser Gelegenheit, ob fein zermahlenes, reines Quarzglas in 3-n. Ammoniak eine Auflösung erfährt, erhielten jedoch ein negatives Resultat¹⁾.

Es wurden zu den Messungen in das Gefäß stets 80 ccm 3-n. kohlen säure-freies Ammoniak eingefüllt und dessen Leitfähigkeit bei 18° gemessen. Die Temperatur wurde in dem das Meßgefäß umgebenden Wasserbade mit Hilfe eines Beckmann-Thermometers auf $\frac{1}{100}^{\circ}$ genau eingestellt. Darauf wurde eine abgewogene Menge Substanz durch das seitliche Rohr eingetragen, worauf der Apparat wieder luftdicht verschlossen wurde. Die Messung erfolgte in der üblichen Weise mittels Walzenbrücke und Telephon.

Löslichkeitsbestimmung.

Nach Beendigung der Messungen wurden die Lösungen auf ihren Gehalt an gelöster Kieselsäure untersucht. Sie wurden zu diesem Zweck in eine Platinschale filtriert, abgedampft und der Rückstand gegläht und gewogen. Zur Filtration verwendeten wir zunächst nach der Vorschrift von Wo. Ostwald²⁾ bereitete Kolloidium-Ultrafilter. Da diese jedoch hier und da rissen und keine Gewähr für konstante Porengröße boten, benutzten wir später die von Zsigmondy und Bachmann³⁾ erfundenen, von E. de Haen zu beziehenden Membranfilter (Nr. 319). Wir stellten übrigens bei dieser Gelegenheit fest, daß durch beide Filterarten ziemlich genau die gleiche Menge an gelöster Kieselsäure ermittelt wird. Die Differenzen betragen im Höchstfalle 2 mg mehr bei den Ostwaldschen Filtern.

Darstellung und Hydrolyse des Monosilans.

Für diese Untersuchung waren uns die Arbeiten A. Stocks⁴⁾ über die Siliciumwasserstoffe von großem Nutzen. Wir lehnten uns bei der Darstellung des Magnesiumsilicides und des Monosilans an seine Erfahrungen an, so daß hier eine eingehende Schilderung unterbleiben kann. Das Magnesiumsilicid wurde, um eine uner-

¹⁾ Mylius und Meusser, Z. a. Ch. **44**, 221, fanden, daß Quarzglas durch 10-proz. und 25-proz. Ammoniak angegriffen wird.

²⁾ Kolloid-Ztschr. **22**, 72. ³⁾ Z. a. Ch. **103**, 119. ⁴⁾ B. **49**, 114 [1916].

wünschte Verunreinigung des SiH_4 durch Chlorwasserstoff zu verhindern, mit Schwefelsäure zersetzt. Da uns flüssige Luft nicht zur Verfügung stand, leiteten wir das Gemisch der Silane durch zwei mit fester Kohlensäure gekühlte U-Rohre, in denen praktisch alle Homologen bis auf das Monosilan kondensiert wurden. Da der Siedepunkt des Disilans nach Stock bei -16° liegt, erhielten wir auf solche Weise ein hinreichend reines Monosilan. Dieses setzte sich in einer Vorlage mit 3-n. Ammoniak um. Nach beendeter Zersetzung des Silicides wurde die Leitfähigkeitserhöhung der Lösung gemessen und darauf nach Eindampfen in einer Platinschale die entstandene Kieselsäure gewogen. Aus 10 g Silicid, dessen Zersetzung etwa 5—6 Stunden dauerte, entstanden meist rund 0.02 g SiO_2 . Die weiteren Daten ergeben sich aus Tabelle 4 E.

Für die vorliegende Untersuchung stellte uns die Wissenschaftliche Gesellschaft zu Freiburg i. B. Geldmittel zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

3. Burckhardt Helferich und Malte von Kühlewein: Synthese einiger Purin-glucoside.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. November 1919.)

Die vorliegende Arbeit ist schon vor dem Kriege abgeschlossen. Äußere Gründe haben bisher ihre Veröffentlichung in einer Zeitschrift verhindert¹⁾.

Im Anschluß an eine Arbeit von Emil Fischer und B. Helferich, Synthetische Glucoside der Purine²⁾, wurde versucht, die dort beschriebene Methode zur Synthese von Purin-glucosiden auch auf andere Zucker zu übertragen. Es gelang dies ohne Schwierigkeiten, und es wurden so Theophyllin-galaktosid und Theobromin-galaktosid dargestellt. Beide verhalten sich ganz wie die entsprechenden Glucose-Verbindungen.

Da die besonders durch die Arbeiten von Levene und Jacobs in der Natur aufgefundenen Purin-glucoside sich vorwiegend als Pentosen-Derivate herausgestellt haben, war es von besonderem Interesse, die Methode auch auf eine Pentose anzuwenden. Es wurde die

¹⁾ Siehe Inaug.-Diss. Malte v. Kühlewein, Berlin 1915; teilweise auch: C. 1915, I 29.

²⁾ B. 47, 210 [1914].