

Methyl-phenyl-*o*-tolyl-telluroniumjodid,
 $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(o\text{-CH}_3, \text{C}_6\text{H}_4)\text{Te.J.}$

Wird 1 g Phenyl-*o*-tolyl-tellurid in 10 ccm Jodmethyl gelöst, so haben sich nach 2—3 Tagen reichliche Mengen kleiner, sternförmig vereinigter Nadelchen ausgeschieden. Nach 8 Tagen wurde das Ganze mit absolutem Äther übergossen, 48 Stunden sich selbst überlassen, dann abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Das Jodid ist in Chloroform bereits bei gewöhnlicher Temperatur spielend leicht löslich, in Äther ist es so gut wie unlöslich. Es erweicht beim mäßig raschen Erhitzen zwischen 116—117° und schmilzt zwischen 119—120° unter Schäumen zu einem gelben Öl, das nicht mehr erstarrt. Das Schmelzen erfolgt unter Zerfall in die beiden Komponenten; im übrigen ist die Substanz jedoch ziemlich beständig und erscheint demgemäß zu einer Zerlegung in ihre optisch-aktiven Komponenten geeignet. Über das Ergebnis dieser Untersuchung werde ich später berichten.

0.1950 g Sbst.: 0.2770 g CO₂, 0.0580 g H₂O.

C₁₄H₁₃TeJ. Ber. C 38.40, H 3.42.

Gef. » 38.74, » 3.30.

Prag, 26. Juli 1920.

198. Robert Schwarz und Otto Liede: Über eine neue
 Bildungsform der Kieselsäure.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 7. August 1920.)

Die bisherigen Untersuchungen über den Auflösungsprozeß der hydratischen Kieselsäure in wäßrigem Ammoniak haben ergeben, daß das Verhalten der durch Hydrolyse von Siliciumfluorid, -chlorid, Monosilan und aus Natriumsilicat entstehenden Produkte identisch ist¹⁾, sofern nur in allen Fällen eine bestimmte Menge hydratischen Wassers vorhanden ist, und andere Faktoren, wie die Alterung²⁾, in Betracht gezogen werden.

Wir haben uns nun weiterhin die Frage gestellt, ob unter allen Umständen bei der Hydrolyse der geeigneten Siliciumverbindungen dieselben Kieselsäure-hydrate entstehen oder ob irgend welche äußeren Bedingungen bei der Entstehung zu andersartigen Produkten führen könnten. Zur Beantwortung dieser Frage haben wir zunächst über den Einfluß der Temperatur des üblichen Zersetzungsmittels,

¹⁾ B. 53, 1 [1920]. ²⁾ B. 53, 1509 [1920].

des Wassers, Untersuchungen angestellt und sind bei der Hydrolyse des Siliciumfluorids mit Wasser von 100° auf eine eigenartige, neue Bildungsform der Kieselsäure gestoßen.

Der Kürze und Übersichtlichkeit halber wollen wir diese Form im Gegensatz zu der gewöhnlichen hydratischen Kieselsäure, die wir *a*-Säure nennen, als *b*-Säure bezeichnen.

Darstellung und Eigenschaften der *b*-Kieselsäure.

Leitet man Siliciumfluorid (dargestellt aus Quarzpulver, Calciumfluorid und Schwefelsäure) in siedendes Wasser, so bilden sich Flocken von Kieselsäure, die aus weißen, undurchsichtigen, nicht gallertigen Schuppen bestehen. Diese werden abgenutscht, mehrfach durch Dekantieren mit Wasser gewaschen und darauf in einem Dialysator mit Kollodium-Membran etwa 8 Tage lang dialysiert. Die Säure stellt dann ein weißes, amorphes, kleinklumpiges Material dar, das noch etwa 95 % Wasser enthält. Im Wassergehalt ist also zunächst äußerlich gegenüber den durch Hydrolyse bei Zimmertemperatur erhaltenen Gelen kein merklicher Unterschied. Als Vergleichssubstanz stellten wir nun eine hydratische *a*-Kieselsäure aus SiF_4 durch Umsetzung mit Wasser von 0° her.

Die Wasserbestimmung (durch Glühen vor dem Gebläse) ergab für die *a*-Säure 95,8 %, für die *b*-Säure 94,8 %.

Beide Präparate gelangten nun in einen Exsiccator über konz. Schwefelsäure. Der einsetzende Wasserverlust wurde durch häufige

Wägungen verfolgt. (Vergl. Tabelle 1 und Diagramm Fig. 1.) Es ergab sich, daß — abgesehen von ganz unbedeutenden Schwankungen — die Abgabe des Wassers bei beiden Hydraten gleichförmig erfolgt, daß nach

Ablauf derselben Zeit dieser Vorgang beendet wird, und auch in beiden Fällen im weiteren Verlauf von 11 Tagen das Gewicht des Endproduktes konstant blieb, wobei die *a*-Säure noch 15 %, die *b*-Säure noch 10 % H_2O zurückbehielt.

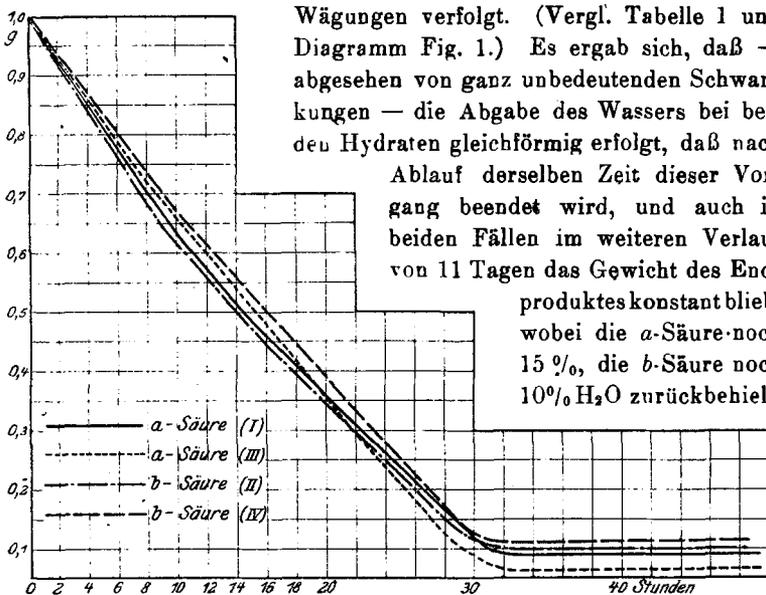


Tabelle 1.

Wasserabgabe von *a*- und *b*-Kieselsäure-Hydraten über konz. Schwefelsäure.

Zeit in Stunden	I.	II.	III.	IV.
	<i>a</i> -Kieselsäure mit 92.28 % H ₂ O g	<i>b</i> -Kieselsäure mit 91.27 % H ₂ O g	<i>a</i> -Kieselsäure mit 94.47 % H ₂ O g	<i>b</i> -Kieselsäure mit 89.68 % H ₂ O g
0	1.0002	1.0062	1.0004	1.0008
7	—	—	0.7542	0.7606
7 ¹ / ₂	0.7176	0.7082	—	—
23 ¹ / ₂	0.2692	0.2574	0.2514	0.2790
29 ¹ / ₂	—	—	0.0962	0.1340
32	0.0918	0.1022	0.0632	0.1066
47	0.0890	0.1016	0.0632	0.1064
72	0.0890	0.1016	0.0632	0.1064

Ein Vergleichsversuch — ebenfalls in der Tabelle und Kurve wiedergegeben — ergab gute Übereinstimmung mit der ersten Beobachtung. Wir können also wohl folgern, daß in den Bindungsverhältnissen des Wassers bei den beiden Kieselsäure-Hydraten kein Unterschied vorhanden ist, daß ein wesentlich verschiedenes Absorptionsvermögen Wasser gegenüber nicht vorliegt.

Das spez. Gewicht der *b*-Kieselsäure bestimmten wir nach der Pyknometer-Methode zu 2.22 (bezogen auf Wasser von 4°). Diese Größe zeigt demnach keine Abweichung gegenüber der gewöhnlichen amorphen Kieselsäure.

Chemisches Verhalten der *b*-Kieselsäure.

Daß bei der Hydrolyse des Siliciumfluorids mit Wasser von 100° nun aber trotz der soeben geschilderten Gleichheit bezüglich der Wasserabgabe eine wesentlich verschiedene Form der Kieselsäure entsteht, ergibt sich aus ihrem Verhalten gegenüber Flußsäure, Natronlauge, Methylenblau und anderen Reagenzien.

In 1-proz. Flußsäure z. B. löst sich 1 g *a*-Säure mit 95 % Wasser in 9 Min., wogegen dieselbe Menge *b*-Säure mit gleichem Wassergehalt 36 Min. benötigt.

Dasselbe geringere Reaktionsvermögen zeigt sich auch gegenüber Natronlauge, worüber die Tabelle 2 Aufschluß gibt. Aus ihr geht hervor, daß in 5 proz. NaOH bei 18° in 2 Stdn. das gewöhnliche Kieselsäure Hydrat bis auf 4.7 %, die *b*-Kieselsäure bis auf 82.7 % gelöst wird. Bei niedrigerem Wassergehalt tritt die Schwerlöslichkeit noch mehr in Erscheinung, denn es bleibt bei einem Hydrat mit 8 % H₂O bei 2¹/₂-stündiger Einwirkung ein Rückstand von 98 % der angewandten Menge, während die *a*-Säure bis auf 56 % in Lösung geht.

Tabelle 2.
Löslichkeit von *a*- und *b*-Kieselsäure in 20 cem 5-proz. NaOH.

Nr.	<i>a</i> -Säure, Menge in g	Wasser- gehalt in %	Zeit in Minuten	ungelöste Menge in g	in Pro- zenten	Bemerkungen	<i>b</i> -Säure, Menge in g	Wasser- gehalt in %	Zeit in Minuten	ungelöste Menge in g	in Pro- zenten	Bemerkungen
1	1.0060	92.84	15	0	0	auf siedendem Wasserbad »	1.0080	92.03	15	0.0078	9.56	auf siedendem Wasserbad »
2	3.1796	92.84	15	0.	0	—	3.1750	92.03	15	0.0230	9.1	»
3	—	—	—	—	—	—	0.1964	10.53	15	0.0268	15.25	»
4	2.0050	92.28	120	0.0072	4.65	bei 18° C	2.0000	91.27	120	0.1444	82.7	bei 18° C
5	0.1878	10.46	155	0.0948	56.37	—	0.1758	8.57	155	0.1574	97.92	»

Tabelle 3.
Löslichkeit und Leitfähigkeit in 80 cem 3-n. NaOH.

Nr.	Substanz	Menge in g	% H ₂ O	Zeit	A _z	Q · 10 ⁴	gelöste Menge in g	ungelöst in g	kolloid gelöst in g	in Prozenten		
										gelöst	ungelöst	kolloid gelöst
1	<i>a</i> -Säure	0.0795	10.46	66 Stdn.	—0.00024	4	0.0618	0.0062	0.0083	86.7	8.7	4.6
2	<i>b</i> -Säure	0.5276	91.58	114 »	73	29	0.0252	0.0184	0.0008	56.8	41.4	1.8
3	Cristobalit	unbe- stimmt	—	gekocht 10 Stdn.	47	12	0.0398	—	—	—	—	—
4	Quarz	0.6922	0.81	Tage 55	1	—	0.0030	0.6833	—	0.4	99.5	0.0

Ein besonders auffälliger Unterschied zeigt sich bei der Anfärbung der Kieselsäuren mit Methylblau. Die gewöhnliche Form wird, wie bekannt, durch den Farbstoff schön dunkelblau angefärbt, die *b*-Säure dagegen bekommt nur einen ganz schwachen hellblauen Schimmer. Der Unterschied bei dieser Reaktion zeigt sich sowohl bei ganz entwässerten, wie auch bei wasserarmen und wasserreichen Präparaten.

An den mit Natronlauge erhaltenen Lösungen stellten wir weiterhin Untersuchungen betreffs des Leitvermögens und des Verhältnisses von wahrhaft gelöster zu kolloidal gelöster Kieselsäure an. In der Erwartung, daß die Löslichkeit in Natronlauge hinreichend groß sein würde, zogen wir auch die krystallinen Formen, Cristobalit und Quarz, für diese Versuche mit heran.

Die Versuchsdaten sind in Tabelle 3 zusammengestellt und lassen die in mehrfacher Beziehung vorhandenen großen Unterschiede erkennen. Vorauszuschicken ist, daß die Löslichkeit der krystallinen SiO_2 -Formen in 3-n. Natronlauge bei 18° praktisch gleich Null ist, und daher selbst bei wochenlanger Einwirkung weder eine analytisch nachweisbare Menge in Lösung ging, noch eine Veränderung des Leitvermögens der Base festzustellen war. Wir mußten daher, um zum gewünschten Ziele zu kommen, die Krystallpulver mit kochender Natronlauge längere Zeit behandeln, was unter Ausschluß der Kohlensäure der Luft in Kölbchen aus Jenaer Glas und unter Verwendung eines Rückflußkühlers geschah. Aber selbst auf diese Weise löste sich beim Quarz auch im Verlaufe von zwei Monaten nur eine minimale Menge.

Bei den Kieselsäure-Hydraten gingen während 3–4 Tagen reichliche Mengen auch bei 18° in Lösung, und zwar lösten sich, wie wieder mittels Filtration und Ultrafiltration ermittelt wurde, bei der *a*-Form 87 % zur wahren Lösung, 5 % blieben kolloidal gelöst. In fast doppelt so langem Zeitraum wurden von der *b*-Form nur 57 % gelöst und 2 % gingen kolloidal in Lösung.

Bei der Umsetzung wird, wie schon früher einmal hervorgehoben wurde¹⁾, das Leitvermögen der Natronlauge herabgesetzt. Bildet man nun auch hier wieder, wie bei den früheren Versuchen mit Ammoniak, den Quotienten aus der Differenz der spez. Leitfähigkeit und der im Ultrafiltrat vorhandenen, wahrhaft gelösten Menge Kieselsäure

$\left(\frac{\Delta x}{m} = Q\right)$, so zeigt sich, daß dieser Wert keine Konstante für alle

¹⁾ B. 53, 2 [1920].

Versuche darstellt, sondern je nach der Art der angewandten Kieselsäure Schwankungen aufweist. Mit weiteren derartigen Versuchen, die eine Klärung dieser Verhältnisse bezwecken, sind wir beschäftigt.

Erscheinungen bei der Auflösung in Ammoniak.

Der Einblick, den wir in den Zustand des Kieselsäure-Hydrates mittels des Lösungsvorganges in Ammoniak früher hatten tun können, veranlaßte uns auch zu entsprechenden Versuchen mit der *b*-Kieselsäure. Zwar war zu erwarten, daß gemäß der aus den obigen Versuchen hervorgehenden geringen Reaktionsfähigkeit auch die Löslichkeit in Ammoniak recht klein sein würde. Nichtsdestoweniger aber mußte uns wieder bei Bestimmung der Leitfähigkeit der Wert $\frac{J_x}{m}$ einen Vergleich mit der gewöhnlichen Kieselsäure gestatten. Auch den Vorgang der Peptisation und der Lösung hofften wir wieder, an Hand dieser langsam verlaufenden Reaktion verfolgen zu können.

In der Annahme, daß die gelösten Mengen sehr gering sein würden, setzten wir zunächst in unserem Leitfähigkeitsgefäß aus Quarzglas einen Dauerversuch mit 3-n. Ammoniak an, den wir über 49 Tage ausdehnten. Während dieser langen Zeit gingen nur 16 % der angewandten Substanz eines Hydrates mit 9 % Wasser in wahre Lösung (Tab. 4). Von einer *a*-Säure mit gleichem Wassergehalt lösen sich nach früheren Versuchen bereits in 4 Tagen 64 %. Das Leitvermögen unserer Lösung nahm währenddem langsam aber stetig zu, und es ergab sich nach Beendigung des Versuches — nach Filtration und Ultrafiltration der Lösung —, daß $\frac{J_x}{m} = Q$ hier nur 25 betrug, gegenüber dem bei der *a*-Säure stets erreichten Wert 75.

Weitere Versuche mit ganz frischen und sehr wasserreichen *b*-Säure-Präparaten zeigten uns, daß 25 der Höchstwert ist, den die *b*-Säure jemals erreichen kann. So war (vergl. Tab. 5) bei einem 3 Tage alten Hydrat mit 92 % Wasser wieder $Q = 25$.

Die *b*-Säure stellt also von vornherein eine höher polymerisierte Form dar.

Wir führten nun eine Anzahl Versuche von verschieden langer Dauer durch und bestimmten jedesmal — nach Art der in unserer letzten Abhandlung beschriebenen Methode — die wahrhaft gelöste Menge, die kolloidisierte Menge und den Rückstand (Tab. 4). Es zeigte sich, daß bei der *b*-Säure, im Gegensatz zur *a* Säure, außer

Tabelle 4.
Löslichkeit und Leitfähigkeit von *b*-Kieselsäure in 80 cem 3-n. NH₃.

Nr.	Versuchsdauer	angewendete Menge Säure in g	Wassergehalt	gelöste Säure in g im Ultrafiltrat	ungelöst		koll. gelöst g	in Prozenten			A_x	Q · 10 ⁴
					g	g		gelöst	ungelöst	koll. gelöst		
1	15 1/2 Stdn.	0.1486	8.77	0.0041	0.1296	0.0019	3.0	95.6	1.4	0.00006	15	
2	48 »	0.1481	8.77	0.0066	0.1256	0.0029	4.9	93	2.1	0.00010	15	
3	90 »	0.1510	8.77	0.0178	0.1157	0.0043	12.9	84	3.1	23	13	
4	49 Tage	0.1540	8.57	0.0221	0.1094	0.0093	15.7	77.7	6.6	52	23	

der wahrhaft gelösten Menge auch dauernd die kolloidal gelöste Menge zunimmt, und daß die Reaktion selbst nach 1 1/2 Monaten noch immer weitergeht, hier also nicht nach wenigen Tagen ein Endzustand erreicht wird. Bei der *b*-Kieselsäure werden also in sehr langsamem Zeitmaße immer neue Mengen peptisiert, diese aber nur langsam und schwierig zur molekular-dispersen Form gelöst.

Bemerkenswert ist noch, daß bei der *b*-Form dieselbe Substanz je nach der Länge der Einwirkung des Ammoniaks zu zwei verschiedenen Werten für Q führt. Bei den kurzfristigen Versuchen ist Q = 13 — 15, bei dem Dauer-versuch, d. h. nach 49-tägiger Einwirkung des Ammoniaks ist Q = 23 (vergl. Tabelle 4). Diesen Wert, hier erhalten durch ein über Schwefelsäure getrocknetes Präparat mit 8.7 % Wasser, erhält man nun auch, wie schon einmal angedeutet, mit sehr wasserreichen, ganz jungen Gelen. Überläßt man ein solches Präparat ohne künstliche Wasserentziehung der Alterung, so tritt, wie die Zahlen der Tabelle 5 zeigen, ein Absinken des Q-Wertes bis auf 15 ein. Dieser Wert scheint demnach für die wasserarmen und die gealterten Formen der *b*-Kieselsäure charakteristisch zu sein.

Aus allen bisherigen Versuchen ergibt sich bezüglich des Wertes für Q folgender Zusammenhang mit der Entstehung, dem Wassergehalt und der Alterung:

Sole und wasserreiche Gele, erhalten durch Hydrolyse von SiF_4 , SiCl_4 oder SiH_4 bei Zimmertemperatur, sogen. α -Kieselsäure	} $Q \cdot 10^4$ 75
Gealterte α -Kieselsäure, Gele wasserreich, und durch Erhitzen bis auf 2–20% H_2O entwässerte α -Säure	
Noch ältere α -Kieselsäure-Gele (nach dem Umschlag), α -Säure durch Erhitzen bis auf 0–2% H_2O entwässert.	} 50
Wasserreiche, frische b -Säure.	
Gealterte wasserreiche b -Kieselsäure, künstlich entwässerte, wasser- arme b -Säure.	} 25
	} 15

Tabelle 5.

Leitfähigkeit von 3-n. Ammoniak mit b -Kieselsäure.

Ver- such Nr.	angew. Säure		Messungs- zeiten	Leit- fähigkeit $t = 18^\circ$	λ_x	in Lösung gef. SiO_2 in g	$Q \cdot 10^4$	Alter
	Menge in g	% H_2O						
1	0.9450	92.1	0 22 Std.	$\kappa = 0.00105$ 115	11	0.0042	25	3 Tage
2	0.4910	92.1	0 72 Std. 89 »	$\kappa = 0.00105$ 114 115	10	0.0034	29	4 Tage
3	0.8123	91.6	0 15 Std.	$\kappa = 0.00105$ 113	8	0.0042	19	8 Tage
4	0.5234	88.0	0 13 Std.	$\kappa = 0.00105$ 114	9	0.0058	15	11 Tage

Daß die verschiedenen Werte für Q etwa auf einem verschiedenen Dissoziationsgrade eines und desselben gebildeten Salzes beruhen, ist deshalb unwahrscheinlich, weil die Entstehungsbedingungen für das Silicat stets die gleichen sind und die Lösung stets so verdünnt ist, daß man von vornherein restlose oder doch sehr weitgehende Dissoziation annehmen muß.

Bewiesen wird die Richtigkeit dieser Annahme durch den Versuch. Es zeigt sich nämlich, daß bei ein und derselben Kieselsäure der Wert für Q auch bei fortschreitender Verdünnung konstant bleibt. Wir lösten ein Gel mit 92% Wasser in 3-n. Ammoniak im Leitfähigkeitsgefäß und maßen nach der vollendeten Umsetzung die Zunahme des Leitvermögens, entnahmen dann die Hälfte der Lösung und bestimmten nach Ultrafiltration die wahrhaft gelöste Menge SiO_2 , wonach sich $Q \cdot 10^4 = 71$ ergab. Darauf verdünnten wir den Rest der Lösung mit 3-n. Ammoniak auf das ursprüngliche Volumen und

bestimmten abermals die spez. Leitfähigkeit. Aus ihr und der wiederum im Ultrafiltrat ermittelten Kieselsäure ergab sich der gleiche Wert für Q (vergl. Tabelle 6).

Tabelle 6.
Abhängigkeit des Wertes Q von der Verdünnung.

angewendete Menge α -Säure mit 92 $\frac{0}{0}$ H_2O	Zeit in Stunden	Leitfähigkeit $t = 18^\circ$	λ_x	gefundene Menge SiO_2 in Lösung	$Q \cdot 10^4$	Bemerkung
0.4 g	0	≈ 0.00105				
	72	0.00124	19	0.0133 in 40 ccm	71	— nach Verdünnung mit 40 ccm 3-n. NH_3
	120	0.00119	14	0.0198 in 80 ccm	71	

Hydrolyse des Siliciumtetrachlorids.

Die mit Wasser von 0° oder Zimmertemperatur aus Siliciumfluorid erhaltene Kieselsäure ist, wie wir früher feststellten, mit der aus Siliciumtetrachlorid unter gleichen Bedingungen entstehenden identisch. Aus diesem Grunde nahmen wir an, daß auch bei der Hydrolyse des Chlorids mit Wasser von 100° wieder dieselbe Kieselsäure, jetzt also die b -Form, entstehen würde. Dies ist aber merkwürdigerweise nicht der Fall. Man erhält, wenn der Dampf des Chlorids in langsamem Strom in siedendes Wasser geleitet wird, ein Gel, das sich weder äußerlich noch in seinen Reaktionen von dem bei 0° entstandenen unterscheidet. Es stellt eine wenig opaleszierende, durchsichtige Gallerte dar, die sich in Natronlauge geringer Konzentration spielend leicht löst und auch von Ammoniak schnell und reichlich umgesetzt wird. Bei der Anfärbung mit Methyleneblau zeigt das Gel ein besonders starkes Absorptionsvermögen, es nimmt den Farbstoff fast restlos aus der Lösung und wird selbst tiefdunkelblau. Der aus der Leitfähigkeitszunahme in Ammoniak und der gelösten Menge Kieselsäure berechnete Quotient Q ergab bei einem 14 Tage alten Gel den Wert 48. Aus allen Daten erkennt man demnach, daß hier keine b -Kieselsäure, sondern die gewöhnliche α -Form entstanden ist.

Die durch Hydrolyse des Siliciumfluorids mit Wasser von 100° erhaltene b -Kieselsäure läßt sich in gewisser Hinsicht mit der Metazinsäure in Parallele stellen, deren Eigenschaften und Beziehungen

zur *a*-Zinnsäure durch die bekannten Untersuchungen von W. Mecklenburg¹⁾ eingehend studiert wurden.

Die von Mecklenburg durch Umsetzen von Stannisulfat mit Wasser von 100° erhaltene Zinnsäure besitzt die Eigenschaften der *b*-Zinnsäure, welche sich nach der Ansicht dieses Forschers von der *a*-Säure durch wesentlich größere Primärteilchen unterscheidet. Aus diesem Grunde zeigt sie ein geringeres Absorptionsvermögen gegenüber Phosphorsäure und wird von konz. Salzsäure nicht gelöst.

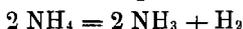
Analoge Unterschiede zeigen sich im Verhalten der von uns dargestellten *b*-Kieselsäure gegenüber der gewöhnlichen *a*-Säure. Auch hier ist das Absorptionsvermögen sehr schwach und die Reaktionsfähigkeit gegenüber Alkalilauge recht gering. Wir werden daher im Sinne der Theorie Mecklenburgs auch für die *b*-Kieselsäure größere Primärteilchen annehmen können. Aus dem Unterschied der mittels der Ammoniumsilicat-Lösungen bestimmten molekularen Leitfähigkeit kann man weiter schließen, daß die *b*-Kieselsäure in gelöstem Zustande ein höher polymerisiertes Polysilicat liefert.

199. Hans Heinrich Schlubach: Über das Tetraäthylammonium.

[Vorläufige Mitteilung.]

[Aus dem Chem. Laborat. der Bayr. Akademie der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 4. August 1920.)

Nachdem es durch die Untersuchungen von O. Ruff²⁾ und H. Moissan³⁾ sichergestellt ist, daß das freie Ammonium nicht existenzfähig ist, sondern schon bei Temperaturen bis — 95° und bei Drucken bis zu 60 Atm. nach der Gleichung:



in Ammoniak und Wasserstoff zerfällt, lag der Gedanke nahe, die gleichen Versuche auf die organischen Abkömmlinge des Ammoniums auszudehnen, um so vielleicht zu stabilen Ammonium-Radikalen zu gelangen.

Nach der Einteilung, die A. Hantzsch⁴⁾ den Ammoniumhydraten nach dem Grade ihrer Beständigkeit und der Art ihres Zerfalls gibt, kamen zu diesem Zwecke nur die Tetraalkylammoniumhydrate resp. -salze als völlige Analoga des Kaliumhydrats in Betracht, da Basen mit einem oder mehreren Wasserstoff-Atomen am

¹⁾ Z. a. Ch. 74, 207 [1912]. ²⁾ B. 34, 2604 [1901].

³⁾ C. r. 133, 713, 715 [1901]. ⁴⁾ B. 32, 3109 [1899].