

## 204. Robert Schwarz und Ernst Menner: Zur Kenntnis der Kieselsäuren (I).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 14. Juli 1924.)

Die Erscheinungen, welche bei den Untersuchungen über das Gel der Kieselsäure, insbesondere über das Leitvermögen der Ammoniumsilicat-Lösungen und dessen Abhängigkeit vom Alter und Wassergehalt des Gels beobachtet wurden<sup>1)</sup>, deuteten auf die Existenzfähigkeit einzelner, verschieden hoch polymerisierter Kieselsäuren. Eine klare Entscheidung der oft erörterten Frage, ob definierte Hydrate des Siliciumdioxids existieren, ließ sich jedoch an Hand dieses Versuchsmaterials nicht fällen. Durch die vorliegende Untersuchung wurde versucht, eine solche herbeizuführen.

Bekanntlich stehen sich bei dem in Frage stehenden Problem zwei Meinungen, charakterisiert durch die Namen van Bemmelen und Tschermak gegenüber. van Bemmelen<sup>2)</sup> und mit ihm Zsigmondy<sup>3)</sup> bestreiten auf Grund der Dampfdruckkurven des Kieselsäure-Gels die Existenz definierter Hydrate, während Tammann<sup>4)</sup> sie auf der Basis desselben Materials für wahrscheinlich hält. Tschermak<sup>5)</sup> glaubt mit seinen Studien über die Wasserabgabe der aus natürlichen Silicaten bei der Zersetzung entstehenden Gele die Existenz verschiedener Kieselsäuren bewiesen zu haben. Mügge<sup>6)</sup> und Löwenstein<sup>7)</sup> dagegen fechten die Schlußfolgerungen Tschermaks an. Wir werden später auf eine nähere Besprechung dieser älteren Arbeiten zurückkommen und uns heute nur auf die Wiedergabe unserer eigenen experimentellen Befunde beschränken.

Ähnlich wie Tschermak versuchten auch wir, durch Zersetzung von Silicaten mit starken Säuren zu den den Salzen entsprechenden Säuren zu gelangen. Wenig geeignet erscheinen dafür allerdings die natürlichen Silicate, welche zu ihrer Zersetzung Wochen und Monate, sowie die Einwirkung starker Säuren bei höheren Temperaturen benötigen. Hierbei können vor Beginn der eigentlichen Untersuchung bereits Veränderungen der Primärprodukte eintreten und Alterungserscheinungen zu inhomogenem Material führen. Zweckmäßiger erschien es uns, von künstlich dargestellten, krystallisierten Alkalisilicaten, also im Gegensatz zu dem früher auch von van Bemmelen benutzten undefinierten Wassergläse von definierten Salzen wie  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  auszugehen, da diese Salze sich in kurzer Zeit und in der Kälte mit starken Säuren zersetzen lassen. Mit krystallisiertem Natriummetasilicat hat bereits vor einigen Jahren W. Pukall<sup>8)</sup> eine solche Reaktion durchgeführt und dabei ein der Metakieselsäure ungefähr entsprechendes Hydrat erhalten.

Existieren wirklich verschiedene definierte Kieselsäuren und nicht nur ein  $[\text{SiO}_2, \text{aq.}]$ -Gel, so ist zu fordern, daß die bei der Zersetzung verschiedener Alkalisilicate bei gleichen Bedingungen entstehenden Produkte sich auch in charakteristischer Weise, insbesondere durch ihren Wassergehalt und das

<sup>1)</sup> B. **53**, 1 und 1509 [1920]; Koll. Beihefte **19**, 171 [1924].

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. **13**, 234 [1896], **18**, 98 [1898].    <sup>3)</sup> Z. a. Ch. **71**, 356 [1911].

<sup>4)</sup> Z. a. Ch. **71**, 375 [1911].    <sup>5)</sup> Ph. Ch. **53**, 349 [1905].    <sup>6)</sup> Z. B. Min. **1908**, 129.

<sup>7)</sup> Z. a. Ch. **63**, 70 [1909].    <sup>8)</sup> Silicat-Ztschr. **2**, Nr. 4 [1914].

Verhalten bei der Entwässerung, unterscheiden. Von diesem Gedanken geleitet, unterwarfen wir die drei obengenannten Natriumsilicate der Zersetzung mit starker Schwefelsäure und nahmen Entwässerungskurven der entstandenen Körper auf. Auf diesen Kurven müßten, falls die Siliciumdioxid-Hydrate wirkliche Hydrate sind, Diskontinuitäten infolge wechselnder Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers auftreten, deren Lage einen Schluß auf die Zusammensetzung der Kieselsäuren gestatten würden.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung der krystallisierten Natriumsilicate.

Das Metasilicat,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , entsteht beim Zusammenschmelzen der berechneten Mengen reinsten Quarzpulvers und Natriumcarbonats oder -bicarbonats ohne weiteres in sehr gut krystallisiertem Zustand. Die Darstellung erfolgte im Platin-Widerstandsofen in einer Platinschale bei einer Temperatur von  $1150^\circ$ . Aus der bei dieser Temperatur leichtflüssigen Schmelze krystallisiert beim Abkühlen das Metasilicat in langen, homogenen Krystallen.

Die in gleicher Weise erschmolzenen Silicate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  erstarren als durchsichtige Gläser. Werden diese jedoch längere Zeit, das Disilicat etwa 50, das Trisilicat mindestens 100 Stdn. im elektrischen Ofen bei  $700^\circ$  erhitzt, so entglasen sie schließlich vollständig, und man erhält auch diese beiden Silicate in krystallinem Zustand. Zur Bereitung der Kieselsäuren wurden die Salze fein gepulvert und gesiebt.

Zersetzung der Silicate mit Schwefelsäure.

In 100 ccm 80-proz. Schwefelsäure von  $15^\circ$  wird das feingepulverte Silicat in einer Menge von 5–10 g langsam unter Rühren durch ein Sieb eingetragen. Die von außen mit Wasser von  $10^\circ$  gekühlte Säure erwärmt sich hierbei um einige Grade. Unter kräftigem Turbinieren wird die Reaktion zu Ende geführt, wozu beim Metasilicat 1 Stde., bei Di- und Trisilicat 3 Stdn. nötig sind. Die notwendigen Mindestzeiten ergaben sich durch Analyse der entstandenen Kieselsäure, die zeigte, daß bei zu kurzer Dauer des Versuchs noch unzersetztes Alkalisilicat vorhanden ist.

Nach Ablauf der genannten Zeiten wurde die Mischung in etwa 5 l kaltes Wasser gegossen, wobei die Kieselsäure sich in pulvriger Form als weißer Niederschlag leicht zu Boden setzte. Unter ständigem Turbinieren und 4–5-maligem Wasserwechsel wird das Produkt gereinigt, dann auf eine Nutsche gebracht und nochmals bis zum Verschwinden der  $\text{SO}_4$ -Reaktion mit Wasser gewaschen. Durch kurzes Abpressen zwischen Filtrierpapier wird das anhaftende Wasser entfernt und dann die Substanz zur Untersuchung in zwei Proben unterteilt. Die erste wird im Platintiegel abgewogen, durch Glühen der Gesamtwassergehalt ermittelt und durch Abrauchen mit Flußsäure der Reinheitsgrad festgestellt. Die Verunreinigung beträgt, gewogen als  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , meist 0.1%, im Höchsfalle 0.4%. Präparate mit höherem Gehalt an Verunreinigungen, wie wir sie zu Beginn unserer Untersuchung infolge zu kurzer Behandlung mit Schwefelsäure erhielten, wurden verworfen.

Die auf diese Weise erhaltenen Kieselsäuren besitzen nicht den typischen Gel-Charakter, sie stellen vielmehr weiße, vollkommen undurchsichtige Pulver von feinkörniger Beschaffenheit dar, zeigen also schon rein äußerlich einen wesentlichen Unterschied gegenüber den in wäßriger Lösung durch Hydrolyse aus Alkalisilicat oder Siliciumhalogeniden entstehenden Kieselsäure-Gelen.

### Zusammensetzung der Siliciumdioxyd-Hydrate.

Die aus den verschiedenen Silicaten bei völlig gleicher Entstehungsbedingung erhaltenen Kieselsäuren unterscheiden sich von vornherein durch

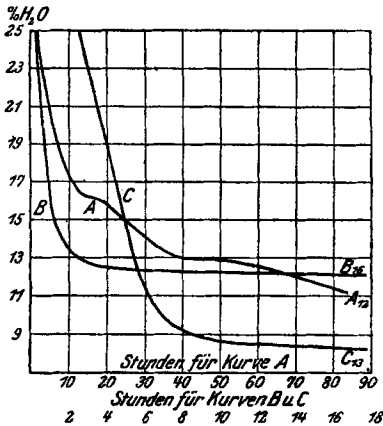


Fig. 1. Entwässerungs-Kurven der Kieselsäure bei 20°.

- A: Metakieselsäure über konz. Schwefelsäure  
 B: Dikieselsäure über Phosphorpentoxyd  
 C: Trikieselsäure „ „

Zeit zufällig oder gewollt den theoretischen Wert von 23% ermittelt, da auch dieser sehr bald unterschritten wird. Ihre Existenz zunächst einmal vorausgesetzt, ist diese Säure mithin unter den üblichen Dampfdrucken der Luft bei Zimmertemperatur nicht beständig. Über ihr sonstiges Verhalten geben die Entwässerungskurven näheren Aufschluß.

### Entwässerung der Kieselsäuren.

Gleichzeitig mit der Probe für die Ermittlung des Gesamtwassergehalts und Reinheitsgrades (s. o.) wurde eine zweite von 1–1.5 g Gewicht in ein breites und flaches Wägeschälchen gewogen und in einen Exsiccator gebracht. Dieser enthält das Trocknungsmittel zweckmäßig in einer breiten, im oberen Teile stehenden Schale, um den schädlichen Raum, der sich beim jedesmaligen Öffnen mit feuchter Luft füllen kann, möglichst zu verkleinern. Das Wägeschälchen mit der Kieselsäure wird auf einen Glasdreifuß in größtmögliche Nähe des Trocknungsmittels gelegt. Die Temperatur des Raumes wurde möglichst konstant gehalten, sie betrug meist  $20 \pm 1^\circ$ . Der Gang der Entwässerung wurde durch stündliche Wägung, die auch über Nacht fortgesetzt wurde, verfolgt. Nach Abschluß des Versuchs wurde der Endwassergehalt durch Glühen ermittelt, mit dem aus der ersten Probe verglichen und aus ihm der jeweilige Wert der Wägungen berechnet. Als wasserentziehendes Mittel benutzten wir zuerst nur konz. Schwefelsäure, später für die Di- und Trikieselsäure stets Phosphorpentoxyd.

Da es unmöglich ist, alle Wägedaten hier mitzuteilen, müssen wir uns auf die Wiedergabe der graphischen Darstellung je einer Entwässerungskurve beschränken. Es sei betont, daß die Kurven vielfach kontrolliert wurden und die Rekonstruierbarkeit der Versuche ergaben.

ihren Wassergehalt. Er beträgt nach dem Abpressen in luftfeuchtem Zustande bei der Metakieselsäure 28–30% (theoretischer Wert für  $H_2SiO_3$  23.06%), bei der Dikieselsäure 16–18% (theoretischer Wert für  $H_2Si_2O_5$  13.03%), bei der Trikieselsäure 14–16% (theoretischer Wert für  $H_2Si_3O_7$  9.08%). In allen Fällen enthalten also die Präparate jeweils etwa 5% überschüssiges Wasser. Durch Behandlung mit absol. Alkohol und Äther läßt sich der Wassergehalt erniedrigen und erreicht annähernd den Wert für die entsprechenden Hydrate. So fanden wir z. B. für die Säure aus Metasilicat 24.1%, aus Disilicat 14.0% und aus Trisilicat 9.9%  $H_2O$ .

Die Metasäure gibt beim Stehen an der Luft ziemlich schnell Wasser ab; es ist also lediglich Sache der Versuchsbedingung, wenn man nach einiger

## I. Metakieselsäure.

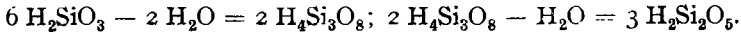
Wird die aus Natriummetasilicat entstandene Kieselsäure mit einem Wassergehalt von 30% offen an der Luft stehen gelassen, so verliert sie zunächst schnell etwa 5%  $H_2O$ . Darauf setzt eine starke Verlangsamung der Wasserabgabe ein, bis bei einem Prozentgehalt von 24.1 eine 2–3 Stdn. währende Konstanz zu beobachten ist, worauf weiter allmähliches Absinken stattfindet. Dieser Gang der Wasserabgabe spricht für die Annahme, daß in diesem Produkt in der Tat das Hydrat  $H_2SiO_3$  (mit 23.06%  $H_2O$ ) vorliegt, welches mit einigen Prozenten adsorbierten Wassers durchtränkt war.

Über konz. Schwefelsäure verliert das Präparat sofort rapid Wasser (Fig. 1), ohne daß bei 23% eine Diskontinuität zu erkennen ist. Vielmehr tritt eine solche erst bei 16% Wassergehalt auf, gekennzeichnet durch eine etwa 4 Stdn. währende starke Verzögerung. Es erfolgt nunmehr 15 Stn. lang eine weitere starke Wasserabgabe, bis bei einem Gehalt von 13%  $H_2O$  erneut eine Diskontinuität einsetzt. Während etwa 12 Stdn. erfolgt keine Wasserabgabe, ja hin und wieder zeigt sich sogar bei der nächstfolgenden Wägung eine kleine Gewichtszunahme von 1–2 mg, welche bei der folgenden dann wieder ausgeglichen ist. Diese Erscheinung beruht zweifellos auf der Tatsache, daß beim Öffnen des Exsiccators Wasserdampf in den Raum gelangt, der nicht schnell genug vom Trocknungsmittel absorbiert wird und von der sehr hyroskopischen Kieselsäure aufgenommen wird. Dieser Umstand dürfte auch die Erklärung für den langen Haltepunkt einer an sich über Schwefelsäure instabilen Substanz bieten. An die Haltezeit bei 13% schließt sich ein allmählicher Wasserverlust an, bis endlich nach weiteren 50–60 Stdn. bei einem Gehalt von 11% die Wasserabgabe endgültig aufhört. Die Beobachtung erstreckte sich bis zum Ablauf von 160–180 Stdn. und zeigte auch hier auf dem an sich geraden Kurvenstück die gelegentliche Zunahme um 0.2–0.5%  $H_2O$  bei zwei zeitlich nahe beieinander liegenden Wägungen. Diese auf der Unvollkommenheit der Methode beruhende Inkonstanz verbietet es, aus den letzten, flach verlaufenden Teilen der Kurve bindende Schlüsse zu ziehen. Dagegen weist der erste Teil der Kurven, auf dem die Entwässerung normal verläuft und die Verdampfungsgeschwindigkeit sich diskontinuierlich ändert, entschieden darauf hin, daß bei der Entwässerung der Metakieselsäure nacheinander zwei neue Hydratstufen entstehen, eine Säure der Zusammensetzung  $H_4Si_3O_8$  (mit 16.6%  $H_2O$ ) und die Dikieselsäure  $H_2Si_2O_5$  (mit 13.03%). Die Frage, ob das Endprodukt mit 11%  $H_2O$  ebenfalls einem definierten Hydrat entspricht (nämlich einem  $12 SiO_2, 5 H_2O$ ) möchten wir vorläufig noch offen lassen; vielleicht gelingt es später, sie mit Hilfe einer anderen Untersuchungsmethode zu entscheiden.

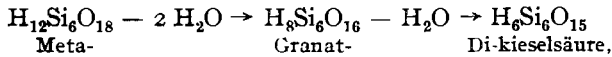
Hervorzuheben ist, daß durch unsere Untersuchung die Existenz einer Kieselsäure  $H_4Si_3O_8$  ersichtlich wird, welche schon von Tschermak bei seinen oben erwähnten Zersetzungen natürlicher Silicate, nämlich solchen der Granatgruppe, wie Grossular, Epidot und Zoisit, isoliert und von ihm als Granatsäure bezeichnet wurde. Auch die Dikieselsäure  $H_2Si_2O_5$  wurde von ihm erhalten und wegen ihres genetischen Zusammenhangs mit dem Datolith, Gadolinit und Titanit „Datolithsäure“ genannt.

Soll den Entwässerungskurven eine Beweiskraft für die Existenz von Hydraten zukommen, so ist zu fordern, daß die beobachteten Diskontinuitäten auch bei verschiedener Temperatur bei gleichen Wassergehalten liegen. Es wurde deshalb eine Entwässerungskurve der Metakieselsäure bei 32° aufgenommen, indem der Exsiccator in einen Wasserthermostaten dieser Temperatur eingestellt wurde. Es ergab sich, daß hier zwar die Entwässerungsgeschwindigkeit eine wesentlich höhere ist und auch der Haltepunkt bei 16%  $H_2O$  nicht mehr zum Ausdruck kommt, aber sowohl bei 13% wie bei 11% die gleichen Verzögerungen der Wasserabgabe einsetzen, wie dies bei den Versuchen bei 20° der Fall gewesen war.

Bei einer Formulierung des Dehydratisierungsvorganges der Metakieselsäure ergibt sich auf Grund der festgestellten Polymerisationsprodukte folgendes Schema:



Nimmt man an, daß die Wasserabgabe aus einem Molekül erfolgt, so gelangt man zu folgender Formulierung:



muß also die Metakieselsäure als (mindestens) hexamer auffassen.

## 2. Di- und Trikieselsäure.

Der Gang der Entwässerung bei den Präparaten aus  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  ist, wie die Figur zeigt, ohne jede Komplikation. Beide Säuren — sie enthalten unmittelbar nach der Darstellung und ohne irgend welche Trocknung etwa 35% Wasser — verlieren schon in wenigen Stunden über Phosphorpentoxyd das adsorbierte Wasser; sobald die entsprechende Hydratstufe erreicht ist, wird der Wasserverlust unbedeutend. Verlängert man die beiden Kurvenäste gegeneinander, so ergibt der Schnittpunkt mit befriedigender Genauigkeit die theoretisch geforderten Werte von 13.0 und 9.1%  $\text{H}_2\text{O}$ . Die weitere Wasserabgabe verläuft außerordentlich langsam, so daß wir bisher nach dieser Methode noch keine Rückschlüsse auf das Erreichen weiterer Hydratstufen ziehen konnten. Vorerst ist also nur gezeigt, daß aus den Alkalisilicaten definierter Zusammensetzung auch die entsprechenden Kieselsäuren entstehen. Was die Trikieselsäure  $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  betrifft, so ist sie in der älteren Literatur schon des öfteren, und zwar als das Endprodukt der durch Trocknungsmittel oder schwaches Erhitzen entwässerten wassereichen Gele beschrieben worden.

Wenn auch noch eine große Zahl von Fragen der Beantwortung harrt, so dürfte durch die vorliegende erste Untersuchung doch bereits ein klarer Hinweis auf die Existenzfähigkeit verschiedener definierter Kieselsäuren erbracht worden sein. Daß diese freilich nicht den gewöhnlichen krystallisierten Hydraten an die Seite zu stellen sind, geht auch aus unseren Befunden hervor. Man wird ihrem Wesen erst dann befriedigend gerecht werden können, wenn man sowohl die chemische wie auch die kolloidchemische Betrachtungsweise auf sie zur Anwendung bringt, insbesondere also bedenkt, daß bei der Entwässerung solcher hochpolymerer Stoffe capillare Wirkungen neben den chemischen Kräften und Vorgängen in Erscheinung treten.

Es verdient schließlich noch hervorgehoben zu werden, daß ein direkter Vergleich der von uns gefundenen Resultate mit denen früherer Autoren, welche von Kieselsäure-Gelen ausgingen, die durch Hydrolyse aus Alkalisilicat entstanden waren, nicht möglich ist. Bei der von uns befolgten Darstellungsmethode der Kieselsäuren liegt ein typischer topochemischer Bildungsvorgang im Sinne Kohlschüppers vor, und topochemische Einflüsse sind es, welche hier aus dem krystallisierten Alkalisilicat das entsprechende Hydrat hervorgehen lassen. Ihrer Entstehungsart nach könnte man die von uns erhaltenen Kieselsäuren mit den Permutiten in Parallele stellen und den Basenaustausch dieser Verbindungen mit dem Austausch des Natriums gegen Wasserstoff vergleichen.