

Nun läßt man das zu prüfende Gas auf den Streifen einwirken. Dieser färbt sich schnell blaviolett, dann hellbraun, schließlich, bei höheren Konzentrationen, dunkelbraun. Ist der Streifen nach 2 Min. aber noch schwach rosa gefärbt, so überschreitet die Sauerstoff-Konzentration nicht 0.008 Vol.-Proz.

Besondere Erscheinungen bei der Einwirkung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{HCN}$  werden noch untersucht.

---

### 15. Robert Schwarz und Ernst Menner: Zur Kenntnis der Kieselsäuren (II).

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

(Eingegangen am 11. November 1924.)

Nachdem in der ersten Untersuchung<sup>1)</sup> gezeigt worden war, daß durch Zersetzung krystallisierter Alkalisilicate mit starker Schwefelsäure ein Weg zur Darstellung definierter Kieselsäuren gegeben ist, deren Existenz und Zusammensetzung in der Hauptsache durch Entwässerungskurven bewiesen wurde, soll nunmehr Näheres über die Reindarstellung, die Existenzbedingungen und die genetischen Beziehungen der einzelnen Säuren mitgeteilt werden.

Wie schon kurz angedeutet wurde, läßt sich durch eine Behandlung der rohen Präparate mit Alkohol und Äther das adsorbierte Wasser herausnehmen, ohne das Hydratwasser zu berühren. Wir erhielten so die Säuren mit einem dem theoretischen Wert angenäherten, stets etwas zu hohen Hydratwasser-Gehalt. In dem Bestreben, diese Werte zu verbessern, benützten wir bei weiteren Versuchen in Anlehnung an die Methode von Willstätter und Kraut<sup>2)</sup> an Stelle des Alkohols ebenfalls wasserfreies Aceton als Trocknungsmittel. Bevor wir auf die Resultate dieses Teiles der Untersuchung eingehen, sei noch bemerkt, daß hierbei auch die Säure  $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ , im Folgenden stets als Granatsäure bezeichnet, deren Existenz durch den Gang der Entwässerungskurven der Metakieselsäure zu Tage trat, in den Bereich der Untersuchung einbezogen wurde. Diese Säure läßt sich in ganz analoger Weise wie die anderen Säuren aus ihrem Natriumsalz  $\text{Na}_4\text{Si}_3\text{O}_8$  darstellen. (Das Silicat wird durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen Quarz und Soda im elektrischen Ofen bei ca.  $1150^\circ$  als Glas und durch nachträgliches, etwa 30-stdg. Erhitzen auf  $700\text{--}800^\circ$  krystallin erhalten.)

Die aus ihren Natriumsalzen erhaltenen „Rohsäuren“ werden zur Entfernung des überschüssigen, absorbierten Wassers bei variierter Temperatur und Einwirkungsdauer mit mehrfach gewechseltem Aceton, dann mit Äther behandelt und schließlich im Vakuum oder, im Falle der Metakieselsäure, mittels Durchsaugens von Luft vom Rest der organischen Flüssigkeiten befreit. Das zurückbleibende Hydratwasser wird dann durch Bestimmung des Glühverlustes ermittelt.

In Tabelle 1 sind die erhaltenen Werte zusammengestellt. Sie zeigen Folgendes:

---

<sup>1)</sup> B. 57, 1477 [1924].

<sup>2)</sup> B. 57, 1082 [1924].

Tabelle I. Entwässerung der Kieselsäuren mit Aceton.

Präparat Nr.	Temp.	Aceton	Einwirkungsdauer		% H <sub>2</sub> O	Bemerkungen
			Äther	Vakuum		
A 28	0°	45 Min.	10 Min.	5 Min. Luft durchgesaugt	22.67	Metakieselsäure Mittel: 23.49 % (Theor.: 23.06 %)
A 29	0°	4½ Stdn.	10 Min.		23.68	
A 30	0°	30 Min.	15 Min.		22.72	
A 31	0°	5 Stdn.	15 Min.		23.40	
A 32	0°	30 Min.	15 Min.		24.65	
A 33	0°	2½ Stdn.	20 Min.		24.20	
A 34	0°	20 Stdn.	30 Min.		23.13	
A 19	15°	20 Stdn.	36 Stdn.	45 Min.; 0 mm	16.52	Hydrat 12 SiO <sub>2</sub> + 8 H <sub>2</sub> O (Theor.: 16.65)
A 24	56°	1 Stde.	15 Min.	30 Min.; 0 mm	16.79	
A 25	15°	1¾ Stdn.	1 Stde.	30 Min.; 14 mm	18.37	
A 26	56°	1 Stde.	15 Min.	30 Min.; 0 mm	18.25	Hydrat 12 SiO <sub>2</sub> + 9 H <sub>2</sub> O (Theor.: 18.35)
A 35	56°	2 Stdn.	15 Min.	30 Min.; 0 mm	17.99	
A 37	16°	300 Stdn.	1½ Stdn.	30 Min.; 0 mm	18.60	Hydrat 12 SiO <sub>2</sub> + 10 H <sub>2</sub> O (Theor.: 19.98)
A 20	15°	1½ Stdn.	30 Min.	30 Min.; 12 mm	20.04	
A 21	15°	3½ Stdn.	2½ Stdn.	2 Stdn.; 12 mm	21.00	
A 22	15°	3½ Stdn.	4½ Stdn.	30 Min.; 0 mm	20.40	
A 23	15°	3½ Stdn.	1½ Stdn.	30 Min.; 0 mm	21.03	
A 27	15°	1¾ Stdn.	1 Stde.	30 Min.; 12 mm	20.09	
D 1	24°	17 Stdn.	3 Stdn.	2 Stdn.; 0 mm	14.90	
D 2	17°	1 Stde.	½ Stde.	30 Min.; 13 mm	16.35	Granatsäure H <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (12 SiO <sub>2</sub> + 8 H <sub>2</sub> O) (Theor.: 16.65)
D 3	17°	1 Stde.	2½ Stdn.	2 Stdn.; 12 mm	15.30	
D 4	17°	1 Stde.	½ Stde.	½ Stde.; 12 mm	15.13	
D 6	0°	1½ Stdn.	15 Min.	10 Min.; 12 mm	16.93	
D 7	0°	18 Stdn.	1 Stde.	15 Min.; 12 mm	16.87	Dikieselsäure Mittel: 13.05 (Theor.: 13.03)
B 17	22°	19 Stdn.	4 Stdn.	½ Stde.; 0 mm	13.17	
B 17	22°	42 Stdn.	3 Stdn.	1 Stde.; 0 mm	13.16	
B 18	22°	120 Stdn.	48 Stdn.	2 Stdn.; 0 mm	12.85	
C 14	22°	19 Stdn.	4 Stdn.	½ Stde.; 0 mm	11.75	Triekieselsäure (Theor.: 9.08)
C 14	22°	42 Stdn.	3 Stdn.	1 Stde.; 0 mm	11.97	
C 15	22°	120 Stdn.	72 Stdn.	2 Stdn.; 0 mm	10.17	
C 16	56°	1 Stde.	15 Min.	½ Stde.; 0 mm	9.45	
C 17	56°	1 Stde.	15 Min. (36°)	½ Stde.; 0 mm	9.90	
C 18	56°	2 Stdn.	30 Min.	½ Stde.; 0 mm	9.43	

1. Metakieselsäure, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>: Sie ist bei 15° nicht beständig, sondern geht unter Wasserabspaltung in niedrigere Hydratstufen über. Ihre Reindarstellung gelingt daher nur, wenn alle Operationen einschließlich der Zersetzung des Alkalisalzes bei 0° durchgeführt werden. Unabhängig von der Einwirkungsdauer des Acetons, die von 30 Min. bis zu 20 Stdn. geändert wurde, werden so stets nahe am theoretischen Wert (23.06%) liegende Werte gefunden. Das Mittel aus den 7 Versuchen A<sub>28</sub>—A<sub>34</sub> beträgt 23.49%.

Schon bei Zimmertemperatur geht die Metasäure leicht in niedrigere Hydratstufen über, deren Zusammensetzung die bei 15° und 56° durchgeführten Versuche A<sub>19</sub>—A<sub>27</sub> erkennen lassen. Hier führt je nach den Versuchsbedingungen die Entwässerung mit Aceton zu Werten, deren niedrigste bei 16.52 und 16.79% liegen, also der Zusammensetzung der Granatsäure H<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> mit 16.65% entsprechen, woraus erneut folgt, daß diese Säure ein Abkömmling der Metakieselsäure ist. Bemerkenswert ist, daß die unter anderen Bedingungen gefundenen Zwischenwerte wie 20.04, 20.09, 20.40 und 18.37,

18.25, 18.60 stöchiometrischen Verhältnissen zwischen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  nahekommen, nämlich den Werten  $12\text{SiO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  (mit 19.98%) und  $12\text{SiO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$  (mit 18.35%). Dieser Umstand legt die Vermutung nahe, daß Kieselsäuren dieser Zusammensetzung existenzfähig sind, und daß die Metasäure möglicherweise der Formel  $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_{12}$  entspricht und bei ihrer Entwässerung die Stufen aller möglichen niedrigeren Hydrate durchläuft, von denen einige vielleicht aus sterischen Gründen eine gewisse Stabilität besitzen. Gestützt wird diese Annahme durch die weiter unten zu besprechenden Entwässerungskurven, auf denen ebenfalls die Hydratstufen mit 19.98% und 18.35% Wasser deutlich zum Ausdruck kommen.

2. Granatsäure,  $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$  ( $12\text{SiO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ?): Diese Säure wird bei  $15^\circ$  aus dem entsprechenden Natriumsilicat hergestellt und bei gleicher Temperatur mit Aceton vom Wasser-Überschuß befreit. Die Werte für den Hydratwasser-Gehalt liegen, namentlich bei längerer Einwirkung des Acetons und längerem Verweilen im Hochvakuum etwas zu niedrig, zeigen also, daß auch diese Säure bei Zimmertemperatur noch recht labil ist. Völlig genaue Zahlen ergaben die Präparate  $D_6$  und  $D_7$ , welche mit Aceton bei  $0^\circ$  entwässert wurden und nur 10 Min. im Vakuum bei 12 mm blieben.

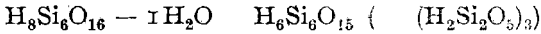
3. Dikieselsäure,  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ( $12\text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ?): Diese schon recht stabile Säure wird in fast theoretischer Zusammensetzung unter den verschiedensten Versuchsbedingungen erhalten. Selbst 120-stdg. Einwirkung von Aceton bei  $15^\circ$  und 2-stdg. Verweilen im Hochvakuum greift das Hydratwasser nicht an.

4. Trikieselsäure,  $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  ( $12\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ?): Ebenso wie bei unseren ersten Versuchen mit Alkohol als Trocknungsmittel wurde auch jetzt beobachtet, daß die Trikieselsäure hartnäckig einen Rest Absorptionswasser festhält, sodaß selbst bei 120-stdg. Stehen unter öfter gewechseltem Aceton noch 1.3% überschüssigen Wassers zurückbleiben. Durch Behandeln mit kochendem Aceton läßt sich jedoch diese Verunreinigung beseitigen und so auch hier schließlich das reine Hydrat erhalten. Bei der Bestimmung des Glühverlustes macht sich bei dieser Säure stets geringe Kohleabscheidung bemerkbar; sie besitzt demnach auch organischen Flüssigkeiten gegenüber ein besonders starkes Adsorptionsvermögen.

Nachdem aus den Entwässerungskurven der Metakieselsäure<sup>3)</sup> die Existenz der Granatsäure ersichtlich geworden und ihre Darstellung aus dem entsprechenden Natriumsalz unter Verwendung von Aceton als wasserentziehendes Mittel gelungen war, wurden weiterhin, um Anhaltspunkte für ihre Beständigkeit und das Schicksal bei weiterer Wasserabgabe zu gewinnen, Entwässerungskurven der Säure aufgenommen. Unter Benützung der früher geschilderten Versuchsanordnung (Exsiccator mit möglichst kleinem Luft-raum und geringem Abstand zwischen Trocknungsmittel und Wägeschälchen) erhielten wir bei Entwässerung der Rohsäure, d. h. dem mit überschüssigem Wasser durchtränkten Präparat bei einer Temperatur von  $24^\circ$  weder über konz. Schwefelsäure, noch über 68-proz. (2.1 mm Tension) eine Diskontinuität der Kurve bei 16.6%  $\text{H}_2\text{O}$ . In beiden Fällen ging die Wasserabgabe kontinuierlich bis zur Dikieselsäure  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Unter Verwendung von 50-proz. Schwefelsäure und bei  $16^\circ$  (4.5 mm Tension) wurde die in Fig. 1 wiedergegebene Kurve erhalten, welche in einen Haltepunkt bei 16.8–16.6% aus-

<sup>3)</sup> Abhandlung I, l. c.

läuft und somit die geforderte Zusammensetzung des Hydrates (theor. 16.65%) anzeigt. Unter den genannten Bedingungen ist, wie der Verlauf der Kurve zeigt, die Granatsäure schon ziemlich beständig, zeigt jedoch, wie alle anderen Kieselsäuren auch das Bestreben, unter Wasserabgabe in niedere Hydratstufen überzugehen. Zur Klarlegung dieser genetischen Zusammenhänge wurde die Säure anschließend über Phosphorpenoxyd weiter entwässert (Punkt W der Kurve). Sie zersetzt sich hierbei sofort und wandelt sich in die Dikieselsäure (mit 13.03% H<sub>2</sub>O) um, welche ihrerseits dann ebenfalls bei der Tension 0 weiter abgebaut wird. Aus der Tatsache, daß die Granatsäure, H<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, beim Entwässern über Phosphorpenoxyd nicht sogleich in die Trikieselsäure, H<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, übergeht, folgt klar, daß ihr nicht diese einfache Formel zukommt. Ihr Übergang in die Dikieselsäure, H<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, zeigt, daß sie mindestens als H<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub> zu formulieren ist, wonach dann bei Austritt von 1H<sub>2</sub>O sich die Dikieselsäure ergibt:

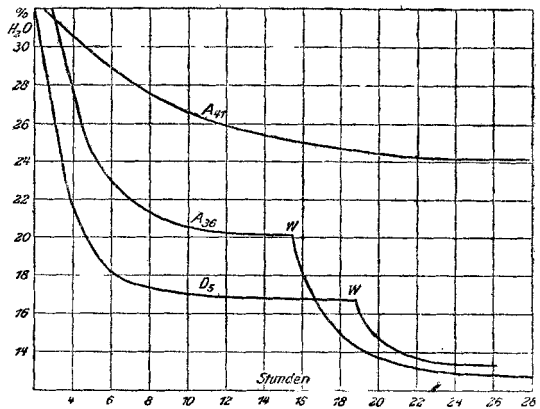


Der Beweis für die Existenz der Metakieselsäure, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, ist oben durch die Resultate der Trocknungsmethode mit Aceton gebracht worden. Die in der ersten Mitteilung wiedergegebenen Entwässerungskurven (über konz. Schwefelsäure und bei 20°) hatten lediglich ihre Unbeständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur erkennen lassen. Es fehlte also noch an einer beweiskräftigen Entwässerungskurve, wie sie jetzt für alle anderen Säuren vorliegt. Auf Grund der Erfahrungen über ihre Beständigkeit mit der Aceton-Methode waren die Bedingungen für die Aufnahme der Entwässerungskurve gegeben; sie mußte bei 0° erfolgen. Der mit 50-proz. Schwefelsäure beschickte Exsiccator wurde in einem mit Eiswasser versehenen Thermostaten, der oben durch eine mit Eis gefüllte Haube dicht verschlossen war, untergebracht. Die Wasserabgabe verläuft bei 0° so langsam, daß die Wägungen in Zwischenräumen von 5—6 Stdn. ausgeführt werden konnten.

In Fig. 1 gibt die Kurve A<sub>41</sub> eine so durchgeführte Bestimmung graphisch wieder. Die anfangs gradlinig verlaufende Kurve biegt bei ca. 28% Wassergehalt langsam um und läuft bei einem Wert von 24.2% mit einer 12 Stdn. beobachteten Haltezeit horizontal aus, gibt also mit einem Fehler von 1% die Zusammensetzung der Metakieselsäure an. (Eine Kontrollbestimmung gab 23.1%, also, wohl mehr zufällig, den theoretischen Wert.)

Eine mit der Metakieselsäure über Schwefelsäure gleicher Konzentration, aber bei 15° aufgenommene Kurve (A<sub>36</sub> in Fig. 1) zeigt dagegen einen Haltepunkt bei 20.1%,

läßt also erkennen, daß bei dieser Temperatur die Metasäure bereits unter Wasserabgabe in das niedrigere Hydrat 12 SiO<sub>2</sub> + 10 H<sub>2</sub>O (mit 19.98%) übergeht, welches unter gleichen Temperaturbedingungen aber auf ganz anderem Wege bereits durch die Aceton-Trock-



A<sub>41</sub> über 50-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0°.

A<sub>36</sub> und D<sub>5</sub> über 50-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 16°.

nungsmethode nachgewiesen worden wär. Die beiden Methoden kontrollieren sich also gegenseitig, und die Übereinstimmung der Resultate zeigt ihre Zuverlässigkeit an. Wir halten es aus diesem Grunde auch für statthaft, den Angaben der Entwässerungskurven auch dann eine gewisse Bedeutung beizumessen, wenn sie weniger ausgeprägt erscheinen, und wollen in dieser Hinsicht erwähnen, daß bei einigen früheren Bestimmungen an der Metasäure, aufgenommen bei 20° über konz. Schwefelsäure und bei großem Abstand zwischen dieser und dem Präparat, dann, wenn halbstündliche Wägung stattfand, Unstetigkeiten in der Wasserabgabe, d. h. geringe Verzögerungen auftraten, wenn der Wassergehalt die Werte 20 und 18% erreicht hatte, anscheinend also gerade die fraglichen Hydratstufen erreicht waren.

Auf die oben beschriebene Kurve zurückkommend, so ist noch zu bemerken, daß das Präparat, nachdem das Gewicht 6 Stdn. konstant geblieben war, über Phosphor-pentoxyd weiter entwässert wurde (Punkt W der Kurve). Ebenso wie bei der Granat-säure wird auch hier bei schnellem Wasserverlust die Hydratstufe der Dikieselsäure erreicht.

Die Entwässerungskurven zeigen bei einer kombinierten Verwendung verschiedener Trocknungsmittel mit weit auseinander liegender Tension bei dem Überschreiten einer hohen und damit sehr instabilen Hydratstufe einen scharfen Knick ähnlich einer Treppenstufe; sobald jedoch das neue beständige Hydrat gebildet wird und nur mehr wenig überschüssiges Imbibitionswasser vorhanden ist, tritt stets ein sanft verlaufender Übergang in die neue Stufe ein. Dieser charakteristische Unterschied zwischen Entwässerungskurven gewöhnlicher Hydrate und denen der Kieselsäuren beruht auf dem Einfluß der großen Oberflächenentwicklung der Hydrogele. Man hat sich zu vergegenwärtigen, daß die Wasserabgabe zunächst an den Oberflächenmolekülen einsetzt und daß diese, schon zum niedrigeren Hydrat abgebaut, für das nun aus den tieferliegenden Molekülen kommende Wasser als Schwamm wirken, welcher nur zögernd sein aufgesogenes Wasser in den Dampfraum abgibt. Der gesamte Zersetzungsvorgang muß daher in einem sozusagen abgebremsen Tempo verlaufen.

Aus den bisherigen Untersuchungen ergibt sich nunmehr mit Sicherheit die Existenz der Meta-, Di-, Trikieselsäure und der Granat-säure, wahrscheinlich gemacht ist die Existenz zweier weiterer Hydrate der Zusammensetzung  $12\text{SiO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  und  $12\text{SiO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Das erstere würde sich in der Formulierung  $\text{H}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{17}$  dem früher aufgestellten, von der hexameren Metasäure  $\text{H}_{12}\text{Si}_6\text{O}_{18}$  sich ableitenden Schema einfügen. Das zweite, welches als  $\text{H}_{10}\text{Si}_{12}\text{O}_{33}$  formuliert werden kann, würde, wenn seine Existenz völlig sichergestellt wäre, eine Verdoppelung der aufgestellten Formeln nötig machen, wobei dann als endgültiges Schema, in das alle Hydrate sich einfügen, folgendes gelten würde:

- $12\text{SiO}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$ , Orthosäure, noch unbekannt,
- $12\text{SiO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ , Metasäure,
- $12\text{SiO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ , Dekahydrat,
- $12\text{SiO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ , Nonahydrat, noch nicht sicher bewiesen,
- $12\text{SiO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , Granatsäure,
- $12\text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , Dikieselsäure,
- $12\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , Trikieselsäure.

Weitere Untersuchungen, die insbesondere die Orthosäure und ihre Derivate betreffen, sind im Gange.