

Tabelle 3.
Adsorption von Saccharase und Maltase aus Hefe-Autolysaten durch
Tonerde-Gele.

| Nr. | Auto- lysat | Enzym-Menge in | | Adsorbens | Angew. Menge g Al ₂ O ₃ | Adsorbierte Menge | |
|-----|----------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|---|--------------------------------|-------------------|
| | | angew. M.-[e ₁] | 10 ccm S.-V.-E. | | | Maltase ungefähr | Saccha- rase % |
| 5 | I | 0.0426 | 0.5350 | AlO ₂ H | 0.6400 | > ⁶ / ₁₀ | 0 |
| 6 | I | 0.0426 | 0.5350 | AlO ₂ H | 1.2800 | ⁸ / ₁₀ | 0 |
| 3 | I | 0.0385 | 0.5350 | β | 0.0995 | ⁷ / ₁₀ | 0.3 |
| 10 | II | 0.0377 | 0.6600 | AlO ₂ H | 0.6400 | > ⁶ / ₁₀ | 0 |
| 13 | III | 0.0490 | 0.5190 | β | 0.1500 | ⁹ / ₁₀ | 4.8 |
| 11 | III | 0.0490 | 0.5190 | γ | 0.1560 | ⁸ / ₁₀ | 12.5 |
| 26 | IV | 0.0311 | 0.3160 | AlO ₂ H | 0.1600 | ⁶ / ₁₀ | 2.6 |
| 27 | IV | 0.0189 | 0.3160 | AlO ₂ H | 0.4800 | ⁸ / ₁₀ | 3.7 |
| 24 | IV | 0.0222 | 0.3160 | β | 0.0995 | > ⁸ / ₁₀ | 6.0 |
| 21 | IV | 0.0329 | 0.3160 | α | 0.1322 | ⁸ / ₁₀ | 9.8 |
| 22 | IV | 0.0329 | 0.3160 | α | 0.1990 | > ⁹ / ₁₀ | 50.2 |
| 16 | IV | 0.0262 | 0.3160 | γ | 0.0800 | ² / ₃ | 27.2 |

Eigenschaften auf die Enzyme von entgegengesetzter elektrochemischer Natur wirken soll, nicht mehr, um die an den verschiedenen Tonerde-Gele beobachteten Unterschiede zu erklären. Weder elektropositive oder -negative Art, noch Oberflächenwirkung ist bestimmend, sondern es sind Affinitätsverhältnisse, die noch nicht genau definiert werden können, für so ausgeprägt selektive Adsorption verantwortlich.

446. Richard Willstätter, Heinrich Kraut und Karl Lobinger: Zur Kenntnis der Kieselsäure.

(IX. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1925.)

Nach dem Vorbild des Mono-aluminiumhydroxyds und der Mono-zinn-säure begannen wir eine Untersuchung der einfachsten Kieselsäure. Daraus ergibt sich für Kieselsäure das Bild einer molarlöslichen, sehr leicht dialysierenden, mit Wasserdämpfen etwas flüchtigen, sich leicht kondensierenden Säure. Bei der Prüfung der Literatur findet man die Mehrzahl dieser Eigenschaften (nur nicht die Flüchtigkeit) schon bemerkt, und zwar ist die Kieselsäure in einer ausgezeichneten Arbeit von F. Mylius und E. Groschuff¹⁾ am besten beschrieben. Allein in bekannten Lehrbüchern der anorganischen Chemie und der Kolloidchemie fehlt eine diese Arbeit berücksichtigende Erklärung der Kieselsäure. Es ist üblich geworden, die Beschreibung von der chemischen Natur der Kieselsäure abzulenken auf die beim Austrocknen einer Gallerte beobachteten physikalischen Erscheinungen. Das verdienstvolle Lehrbuch der anorganischen Chemie von K. A. Hofmann²⁾ vertritt die Auffassung, daß die Kieselsäure-Lösungen nur Sole von SiO₂ seien. Die Kolloidchemie von R. Zsigmondy³⁾ erwähnt in dem Abschnitt „Hydrosol

¹⁾ B. 39, 116 [1906].

²⁾ 5. Aufl. (1924), S. 349.

³⁾ 3. Aufl. (1920), S. 210.

der Kieselsäure“ alle bekannten Tatsachen, indessen ohne die Beziehungen zwischen der wahren Kieselsäure und den Substraten der kolloidchemischen Untersuchungen, den Kieselsäure-Solen und -Gelen, zu erkennen. Hydrosole⁴⁾ der Kieselsäure sollen die Lösungen sein, die nach Th. Graham beim Eintragen von Wasserglas in überschüssige, verdünnte Salzsäure entstehen. Allein den so bereiteten Lösungen fehlen alle Merkmale⁵⁾ eines Kolloids. Ebensovienig entsteht Kieselsäure-Hydrosol bei der Hydrolyse des Siliciumtetrachlorids, wie E. Ebler und M. Fellner annehmen.

F. Mylius und E. Groschuff unterschieden die beim Ansäuern wasserreicher Silicate (z. B. von wasserhaltigem $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) bei 0° oder bei Vereinigung von Siliciumchlorid mit kaltem Wasser gebildeten frischen Lösungen, die durch Eiweiß nicht getrübt werden, als α -Kieselsäure, von der beim Erwärmen oder tagelangem Verweilen bei Zimmertemperatur oder selbst bei 0° daraus entstehenden kolloiden Kieselsäure (β -Kieselsäure), die von Eiweiß stark gefällt wird. Mylius und Groschuff bemerken in vorsichtiger Weise, daß sie „keineswegs die Begriffe der α - und β -Kieselsäure vorzeitig an bestimmte Formeln knüpfen wollen“; zum Vergleich ziehen sie Phosphorsäure und Tellursäure heran. „Die Bezeichnung α - und β -Kieselsäure sollen daher ebenfalls keine chemischen Individuen bedeuten, wir denken dabei vielmehr, wie bei den genannten Beispielen, an die chemischen Merkmale zweier Molekül-Gattungen, welche leicht mehrere Arten umfassen können.“

Es scheint, daß diese Anschauungen seit 1906 nicht weiter entwickelt worden sind. Für die Unterscheidung von α -Kieselsäure, die gemäß der beobachteten Gefrierpunkts-Erniedrigung molekular gelöst ist, und β -Kieselsäure, die oft oder immer kolloid gelöst ist, bedeutet das Eiweiß-Reagens ein zuverlässiges Hilfsmittel. Es läßt sich beweisen, daß Kieselsäuren von einfacher Struktur existieren, und zwar nicht nur eine einzige. Denn wir beobachten rasch dialysierende und langsam dialysierende α -Säuren. Wir erklären sie als Mono-kieselsäure und als „Oligo-kieselsäuren“⁶⁾, die aus wenigen Molekülen der ersteren hervorgehen. Ihnen stehen die durch weiter fortgeschrittene Kondensation gebildeten Glieder der β -Gruppe, Poly-kieselsäuren, gegenüber.

Darstellung von Mono-kieselsäure.

Die einzigen sicheren Angaben über molar gelöste Kieselsäure beziehen sich auf das rohe Gemisch aus Natriumsilicat und Salzsäure. Vollständige Dialyse ist zu lange dauernd und verlustbringend, um aus jenem Gemisch

⁴⁾ Nach R. Zsigmondy und R. Heyer, Z. a. Ch. 68, 169 [1910]; R. Zsigmondy, Kolloidchemie, S. 210; Smith-d'Ans, Allgemeine und anorganische Chemie, 5. Aufl. (1922), S. 434; E. Zintl, Anorganische Chemie (1923), S. 220.

⁵⁾ Das optische Verhalten der kolloiden Kieselsäure beschreibt R. Zsigmondy folgendermaßen (S. 210): „Gut bereitete Kieselsäure-Lösungen sind vollkommen klare, farblose Flüssigkeiten, die auch im Ultramikroskop kaum die Andeutung einer Inhomogenität erkennen lassen“. Es verdient nachgeprüft zu werden, ob die optische Homogenität wirklich an Hydrosolen von Kieselsäure beobachtet wurde, ob sie nicht vielmehr eine Eigenschaft der molekular gelösten Kieselsäure ist. Auch daß gegenüber dem kolloiden Gold eine bemerkbare Schutzwirkung fehlt, wird als eine Eigenschaft des Hydrosols der Kieselsäure verzeichnet (a. a. O., und zwar S. 211).

⁶⁾ vergl. die Bezeichnung Oligo-zinnsäure in der VI. Mitt. dieser Reihe, B. 57, 63, und zwar S. 65 [1924].

reine α -Lösungen darzustellen. Es ist deshalb vorzuziehen, die Hydrolyse von Siliciumchlorid anzuwenden und den Chlorwasserstoff statt durch Dialyse wenigstens in der Hauptmenge mit Silberoxyd zu beseitigen. Man kann das Siliciumchlorid unter heftigem Rühren in das 60-fache von Eis und Wasser eintropfen lassen; die entstehende Lösung ist zwar nicht ganz klar, aber sie wird bei der Ausfällung der Salzsäure geklärt. Schönerer salzsaure Lösungen der α -Kieselsäure gewinnen wir nach E. Ebler und M. Fellner, indem wir einen lebhaften Luftstrom durch siedendes Siliciumchlorid leiten, um es dadurch verdünnt in Wasser von 0 bis -3° eintreten zu lassen. Die Versuchsdauer betrug $1-1\frac{1}{2}$ Stdn. für 10 g Chlorid. Die Hauptmenge der Salzsäure wird sofort bei 0° mit gefällttem und sehr gut ausgewaschenem Silberoxyd entfernt, wobei gegen 10% der Kieselsäure mit dem Niederschlag verloren gehen. Bei vorsichtigem Zusatz der letzten Anteile des Oxyds gelingt es leicht, 99% des Chlorwasserstoffs zu beseitigen, so daß die Flüssigkeit etwa $n/200$ -salzsauer ist. Die Entfernung der letzten Anteile Chlorwasserstoff läßt sich aber nur mit größter Vorsicht genügend rasch ausführen, da gegen Ende eine schwer filtrierbare Trübung entsteht, und ferner, weil Silberoxyd von der Kieselsäure gelöst wird, worauf die Flüssigkeit Farbumschlag mit Methylrot gibt. Es ließ sich z. B. 1 Ag auf 15 Si in Lösung bringen. Schon mit weniger als der gemessenen, zur Titration berechneten Silberoxyd-Menge entstehen silberhaltige Lösungen der Kieselsäure.

Die letzten Salzsäure-Anteile lassen sich, statt so schwierig durch Ausfällen, leicht in einigen Stunden durch Dialyse entfernen. Aber abgesehen von der etwas längeren Zeitdauer ist dabei sehr großer Verlust an Kieselsäure unvermeidlich. Es empfiehlt sich bei der Dialyse, in der Außenflüssigkeit Silberoxyd zu verrühren.

Die α -Kieselsäure-Lösungen, in denen kein Chlor-Ion mehr nachweisbar war, wurden bei 15° in etwa 1 Stde. im Hochvakuum-Destillationsapparat⁷⁾ auf einen Gehalt von 5–7% SiO_2 eingedampft. Dabei bleiben sie vollkommen klar und dünnflüssig. Rasches Eindampfen auf erheblich über 7 bis gegen 10% ist uns noch nicht gelungen, ohne daß Gelatinierung erfolgte; unvermeidliche Spritzer der Flüssigkeit, die zum Gel eintrockneten, waren dabei schädlich.

$3\frac{1}{2}$ –5% SiO_2 enthaltende Lösungen geben, bei $5-8^{\circ}$ aufbewahrt, etwa 2 Tage lang nicht die mindeste Fällung mit frisch bereiteter Eiweißlösung, wie auch eine 0.3-proz. Lösung bei Zimmertemperatur $4\frac{1}{2}$ Tage lang von Eiweiß gar nicht getrübt wurde. Nach Beginn der Fällbarkeit durch Eiweiß blieb z. B. eine 3.5-proz. Lösung weitere 5 Tage klar, und sie gelatinierte erst 3 Tage später, nämlich lange, nachdem die Eiweißfällung schon stark geworden war. Eine 7-proz. Lösung wurde über Nacht dickflüssig und erstarrte dann rasch zu einer festen Gallerte. Es kam vor, daß Gelatinierung eintrat, ohne daß zuvor durch die Eiweißreaktion die Umwandlung in β nachweisbar war.

Zur Ausfällung der Kieselsäure ist Versetzen mit Ammoniak und viel Ammoniumchlorid in der Kälte das beste Mittel. Die Analyse solcher Gele in aceton-getrocknetem Zustand ergab keine höheren Wassergehalte als 22% (ber. auf SiO_2), gewöhnlich Wassergehalte zwischen den für $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ berechneten (15.0 und 20.0%), während die Zusammensetzung

⁷⁾ siehe R. Willstätter, J. Graser und R. Kuhn, H. 123, 1, und zwar S. 30 [1922].

der von R. Schwarz und E. Menner⁸⁾ aceton-trocken analysierten, pulvrig abgeschiedenen Kieselsäuren, die wohldefiniert sind, zwischen den Grenzen von H_2SiO_3 und $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, nämlich 30.0 und 10.0% H_2O (ber. auf SiO_2) liegt.

Die frischen α -Lösungen werden durch viel Aceton gar nicht getrübt; durch Aceton mit viel Äther oder Petroläther bei tiefer Temperatur wird nur schwierig wasserhaltige Kieselsäure ausgefällt, und zwar β .

Zur Dialyse.

Auf niedrig molekulare Kieselsäure bezieht sich die alte Angabe von Graham, daß eine Lösung im Dialysator in den ersten 24 Stdn. 5% der Kieselsäure verliere. Die öfters zitierten Angaben von E. Jordis⁹⁾ über das Verhalten bei der Dialyse gelten nicht für reine Kieselsäure, sondern für alkalihaltige, vielleicht auch säurehaltige Lösungen derselben. Es verdient in Erinnerung gebracht zu werden, daß nach Graham¹⁰⁾ das gewöhnliche kiesel-saure Natrium durch eine Scheidewand ebenso leicht wie Natriumsulfat diffundiert.

Im Zusammenhang mit der Umwandlung von α - in β -Kieselsäure nach Mylius und Groschuff weist R. Zsigmondy¹¹⁾ auf die erheblichen Verluste hin, „die man bei der Dialyse der Kieselsäure zuweilen feststellen kann“. Diese Angabe geht auf die Untersuchung von R. Zsigmondy und R. Heyer zurück, die es vermieden hat, aus Beobachtungen über die Durchlässigkeit mancher Kollodium-Membrane für Kieselsäure zu folgern, daß nicht mit kolloider Lösung gearbeitet wurde.

Die Diffusionsgeschwindigkeit von Kieselsäure, die im Dialysator mit klaren Lösungen beobachtet wird, hängt von ihrem Alter ab. Die Unterschiede der Versuchsdauer zwischen gut gelungenen Darstellungen und schlechteren Präparaten (infolge von Verzögerungen bei der Ausfällung der Salzsäure), die schon beim Eindunsten β zu bilden beginnen, lagen in den Grenzen von gegen 3 bis etwas über 6 Stunden.

Dialyse erst 6 Stdn. nach Beginn der Darstellung: Eine durch Eintragen von SiCl_4 in Eiswasser gewonnene und von Chlorwasserstoff befreite Lösung von 1.9 g SiO_2 in 300 ccm wurde, auf 3 sogenannte Fischblasen verteilt, gegen 1.7 l Außenflüssigkeit dialysiert, die wir mit einem Luftstrom bewegten und 7-mal erneuerten. Die Dialysate enthielten zusammen 0.834 g SiO_2 , d. i. 44% der angewandten Menge, und zwar beträgt die in einem Tag herausdiffundierte Menge in den 7 Dialysaten: 2.3, 2.4, 2.0, 2.0, 1.5, 1.6 und 1.5% der jeweils vorhandenen Menge. Natürlich ging der Inhalt des Dialysators teilweise in β über.

Dialyse 3 Stdn. nach Beginn der Darstellung: Die nach Ebler und Fellner gewonnenen Lösungen, bis auf 1% oder weniger HCl entsäuert, wurden wiederum in 3 Fischblasen gegen 2 l Außenwasser dialysiert.

Angew. je 2.5 g SiO_2 in 500 ccm.

a) in 5 Stdn. waren 26, b) in 8 Stdn. 43, c) in 3 Stdn. 30% der Kieselsäure durch die Membran diffundiert.

Schon einige Stunden genügen, um rasch diffundierende α -Säure in langsam diffundierende α -Säure übergehen zu lassen. Mit der Vervollkommnung dieser Versuche sind wir beschäftigt.

⁸⁾ B. 58, 73 [1925]. ⁹⁾ Z. El. Ch. 8, 678 [1902].

¹⁰⁾ A. 121, 1 [1862], und zwar S. 39. ¹¹⁾ a. a. O., und zwar S. 213.

Flüchtigkeit.

Bei der Destillation der nach Ebler und Fellner gewonnenen, rasch von Chlorwasserstoff annähernd oder vollständig (in einem Teil der Versuche sogar bis zu einem geringen Gehalt an Silbersilicat) befreiten Lösungen bei Innentemperaturen von 15–26° an der Hochvakuum-Pumpe wurde ohne Zwischenschaltung eines Kühlers ein aus zwei Glaszylindern zusammengesetztes Kondensationsgefäß in Kältemischung angewandt. An der Kondensationsstelle (1 cm unter dem Spiegel der Kältesole) wurde jedesmal ein Ring von Gallerteflöckchen deutlich bemerkbar. Sie wurden so gut wie möglich durch häufiges Anschütteln mit Wasser zum Destillat gespült, das wir in Platinschalen abdampften. Den Rückstand unterwarfen wir der Behandlung mit Flußsäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, um den Gewichtsverlust zu bestimmen. Die zur Destillation angewandten Mengen Kieselsäure betragen je etwa 2½ g, die verflüchtigten Mengen beliefen sich auf 0,6, 0,8, 2,9 und 4,3 mg.

Diese Versuche, deren Fortsetzung beabsichtigt ist, zeigen eine geringe Flüchtigkeit, die der Mono-kieselsäure bei niedriger Temperatur eigen ist¹²⁾.

447. K. A. Hofmann und Fridolin Hartmann:
Über die Bedingungen zum Angriff von Metallen durch Chlorwasserstoff und Ammoniumhalogenide.

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 7. Oktober 1925.)

In der vorausgehenden Mitteilung¹⁾ wurde die außerordentlich starke Angreifbarkeit von Metallen durch Salmiakdampf behandelt und gezeigt, daß beim Durchströmen der Gase durch Drahtnetze dieselbe Menge Chlorwasserstoff in Form von Salmiak bei 250–350° am Kupfer 100-mal, am Nickel und Silber etwa 40-mal, am Eisen mindestens 5-mal so wirksam ist als wie im freien Zustande.

Dabei wurde die Wirksamkeit bestimmt durch Messen der entwickelten Wasserstoffmenge, die der Chlorierung des Metalles äquivalent sein muß nach: $\text{Me} + \text{HCl} = \text{MeCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2$.

Beurteilt man die Säurenatur eines Stoffes nach seiner Fähigkeit, unter vergleichbaren Bedingungen Wasserstoff gegen Metall auszutauschen, dann muß man den Salmiak als Dampf für eine viel stärkere Säure erklären als den gasförmigen Chlorwasserstoff und folgern, daß die Säurestärke des letzteren gegen Kupfer durch äquimolekulare Mengen Ammoniak, wie sie der Salmiakdampf enthält, bis zum 100-fachen, nach unseren neuesten Bestimmungen sogar bis zum 140-fachen Betrag gesteigert werden kann.

Dies ist nach unserer früheren Darlegung nicht verständlich. Zwar läßt sich der stoffliche Umsatz rein formal richtig wie bisher beschreiben:

¹²⁾ Die vor kurzem von R. Anschütz und K. Riepenkröger, B. 58, 1734 [1925], veröffentlichte Mitteilung schreibt die bekannte Flüchtigkeit der Borsäure nur der in der Hitze entstehenden Meta-Säure zu, während nach früheren Bestimmungen Tschijewskis (Gmelin-Kraut, 7. Aufl., Bd. I, Abt. 3, S. 425) die Borsäure schon bei 15–17° beträchtlich flüchtig ist.

¹⁾ B. 58, 808 [1925].