

$d_4^{19} = 0.9158$, $n_D^{20} = 1.4486$; Mol.-Refrakt. ber. für $C_9H_{16}O$ 41.57, gef. 41.00.

Zur Analyse verwandten wir daher das Semicarbazon, das sich sehr leicht bildet und aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 188° kristallisiert.

0.1019 g Sbst.: 0.2273 g CO_2 , 0.0902 g H_2O . — 0.1006 g Sbst.: 18.75 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{10}H_{18}ON_3$. Ber. C 60.86, H 9.75, N 21.32. Gef. C 60.86, H 9.90, N 21.41.

Der Geruch des Aldehyds ist angenehm und besitzt auffallenderweise eine ausgesprochene Campher-Nuance; das Oxim ist dickölig; fuchsin-schweflige Säure wird schnell rot gefärbt.

2.2.3-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (Nor-isocamphol-säure) (VII),

die sich zum Teil schon bei der Aufarbeitung des Aldehyds bildet, kann aus ihm durch Behandlung mit Perhydrol in soda-alkalischer Lösung gewonnen werden. Sie ist ebenso flüssig wie die Isocampholsäure und siedet unter 12 mm um 130°.

0.1344 g Sbst.: 0.3388 g CO_2 , 0.1220 g H_2O .

$C_9H_{16}O_2$. Ber. C 69.17, H 10.33. Gef. C 68.75, H 10.16.

$d_4^{18} = 0.9995$, $n_D^{19} = 1.4587$; Mol.-Refrakt. ber. für $C_9H_{16}O'O''$ 43.09, gef. 42.69.

Zum Vergleich mit der Isocampholsäure stellten wir aus der Säure das Chlorid (Sdp.₁₃ um 85°) und mit Äthylamin das Äthylamid dar. Dieses kristallisiert recht leicht und kommt beim Verdunsten der ätherischen Lösung in gut ausgebildeten Kryställchen vom Schmp. 68—69° (Isocamphol-säure-äthylamid: 42°) heraus.

0.1187 g Sbst. 0.3140 g CO_2 , 0.1215 g H_2O .

$C_{11}H_{21}ON$. Ber. C 72.06, H 11.56. Gef. C 72.17, H 11.46.

353. Richard Willstätter, Heinrich Kraut und Karl Lobinger: Über die einfachsten Kieselsäuren; mit Bemerkungen über Aluminiumhydroxyde (XI. Mitteilung¹⁾ über Hydrate und Hydrogele).

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

(Eingegangen am 13. September 1928.)

Durch Hydrolyse von Siliciumchlorid mit Wasser entsteht nach den Beobachtungen unserer vorigen Mitteilung und nach den der Vergessenheit entrissenen älteren Befunden von F. Mylius und E. Groschuff²⁾ molekular gelöste Kieselsäure. Sie konnte durch Entfernung des entbundenen Chlorwasserstoffs mit Silberoxyd zum ersten Mal rein dargestellt werden. Wenn die Operationen vorsichtig und rasch ausgeführt werden, danu finden wir an zahlreichen Beispielen durch Molekulargewichts-Bestimmung nach der kryoskopischen Methode Werte von etwa 120, auf SiO_2 bezogen. Sie entsprechen also der Dikieselsäure (ber. 120), und es läßt sich

¹⁾ Fortsetzung der IX. Mitteilung, B. 58, 2462 [1925].

²⁾ B. 39, 116 [1906].

zeigen, daß es sich nicht um Gemische von Monokieselsäure und höheren Kieselsäuren handelt, sondern daß in der Hauptmenge Dikieselsäure vorliegt. Dies bedeutet einen Fortschritt gegenüber den Ergebnissen von F. Mylius und E. Groschuff, die in ihrer Kochsalz-haltigen Lösung von Kieselsäure $M = 155$ (auf SiO_2 bezogen) fanden, also einen Wert, der etwa gleichen Teilen von Di- und Triokieselsäure entspricht.

Die Gefrierpunkts-Erniedrigungen unserer Kieselsäure-Lösungen sinken in einigen Tagen bis zur Grenze der Bestimmbarkeit, z. B. in 6 Tagen auf $< 0.01^\circ$, entsprechend Molekulargewichten von über 1000. Diese Kondensation der Kieselsäure zu hochmolekularen Verbindungen finden wir von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösung abhängig. Die Beständigkeit ist nämlich am größten bei $p_H = 2-3$, sie ist viel geringer in stärker sauerem und in schwächer sauerem Medium. Daraus läßt sich erkennen, wieso durch die vorsichtige Zersetzung des Siliciumchlorids und darauffolgende Abscheidung des Chlorwasserstoffs nicht die einfachste Kieselsäure erhalten wurde. Während des Verlaufs der Hydrolyse ist die Lösung zu stark sauer, nach der Bindung der Salzsäure mit Silberoxyd zu schwach sauer für das Bestehen von Monokieselsäure. Es war eine einfache Folge dieser Erkenntnis, daß wir nur während des Einblasens von Siliciumchlorid-Dampf in Wasser von 0° den entstehenden Chlorwasserstoff durch Eintragen von Silberoxyd zu binden brauchten, unter Einhaltung von konstantem $p_H = 2-2.5$, um die einfachste Kieselsäure zu gewinnen. Unsere noch zu verbessernden ersten Versuche, die im Folgenden beschrieben werden, ergaben Lösungen vom Molekulargewicht 75 und 72. Ihr Gehalt an Monokieselsäure betrug also 75–80% unter der dafür ungünstigsten Annahme, daß außer der Monokieselsäure nur Dikieselsäure vorhanden ist.

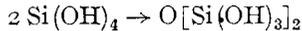
Die Beziehung zwischen der Beständigkeit einer Kieselsäure und der Acidität ihrer Lösung scheint darauf hinzudeuten, daß das Reaktionsvermögen, mithin die Feinstruktur einer anorganischen Verbindung, vom p_H der Lösung abhängt, ähnlich wie vor kurzem das Verhalten einer organischen Säure bei der Reduktion so zu erklären war³⁾, daß ihre Feinstruktur, „von der unsere Konstitutionsformeln noch kein Bild geben, je nach den Bedingungen verschieden ist, sogar schon bei etwas verschiedener Wasserstoffzahl der Lösung“.

Die Gefrierpunkts-Erniedrigungen der Lösungen, ihre Dialysierbarkeit und ihr Verhalten gegen Eiweiß gewähren Einblick in den Molekularbau der Kieselsäuren; aber es fehlt bei ihnen die Möglichkeit, analytisch die Zusammensetzung, nämlich die Wasser-Gehalte, zu ermitteln. Denn sie sind mit Wasser mischbar und auch nicht durch organische Lösungsmittel wie Aceton fällbar. Dies unterscheidet die Reihe der Kieselsäuren von den Aluminiumhydroxyden und Stannihydroxyden, deren Natur durch Wasser-Bestimmung und durch chemische Reaktionen, die Abstufung ihrer saueren und basischen Eigenschaften, klargelegt werden konnte. Umgekehrt ist es bei den Aluminium-, Ferri- und Stannihydroxyden nicht möglich, Molekulargewichts-Bestimmungen auszuführen, da die bekannten Anfangsglieder dieser Reihen von Metallhydroxyden unlöslich sind.

Aus dem Vergleich mit den Aluminiumhydroxyden und mit Borsäure und den Phosphorsäuren ergibt sich für die Kondensationsvorgänge

³⁾ R. Willstätter, F. Seitz und E. Bumm, B. 61, 871 [1928], u. zw. S. 874.

bei den Kieselsäuren als wahrscheinliche Deutung, daß sich zwei Moleküle der amphoteren Verbindung unter Wasser-Austritt, also unterer äußerer Anhydrid-Bildung, verbinden. Gemäß den kryoskopischen Bestimmungen verwandelt sich Monokieselsäure rasch in Dikieselsäure:



und diese merklich langsamer, nämlich bei günstigem pH in einigen Tagen, in weitere Oligokieselsäuren, wahrscheinlich in Tetra- und Hexa- und in Polykieselsäuren. Die Dikieselsäure geht noch rasch und quantitativ durch die Membran des Dialysators, wenn während des Versuchs die günstige Acidität eingehalten wird. Die folgenden, molekular gelösten Glieder der Kieselsäure-Reihe dialysieren ebenfalls, natürlich mit abnehmender Geschwindigkeit. Wenn nun die Kolloidnatur einer Kieselsäure-Lösung, wie es bei R. Zsigmondy⁴⁾ und sonst in der Literatur geschieht, daraus gefolgert wird, daß sie der Dialyse unterworfen war, so ist diese Bedingung unzureichend. War die Dialyse zu Ende geführt, so daß die Außenflüssigkeit keinen Trockenrückstand mehr lieferte? Sonst sind mittlere und höhere Kieselsäuren, molekular gelöst, in den Hydrosolen zurückgehalten. Aber selbst nach sehr lang dauernder, praktisch vollständiger Dialyse können noch hohe Glieder, Polykieselsäuren, molekularlöslich zurückgehalten sein. Auch die Kieselsäure-Gele enthalten leicht infolge von Adsorption molekularlösliche Säuren.

Die durch Alterung kondensierten Kieselsäuren reagieren mit Eiweiß. Die Fällung beginnt erst jenseits der Stufe von Hexakieselsäure. Wenn das Molekulargewicht diese Grenze überschritten hat, beobachtet man schwache, dann deutliche Trübung mit Eieralbumin-Lösung. Es ist wahrscheinlich, daß die Myliussche Reaktion der β -Kieselsäuren dadurch zustande kommt, daß sich den molekular gelösten Kieselsäuren eine kleine und dann zunehmende Menge von Kieselsäure-Sol beimischt. Wenn die Kondensation der Polykieselsäuren durch intermolekulare Anhydrierung weiter fortgeschritten ist, dann sind erst die chemischen Voraussetzungen für die Bildung der Primärteilchen dieses Kolloids erfüllt.

Bei den Aluminiumhydroxyden, die wir aufgefunden haben, erschien es unbedenklich, einfache Formeln wie Al(OH)_3 und AlO_2H anzuwenden, die nicht Molekulargewichte ausdrücken sollen. Hingegen ist es bei den Kieselsäuren nicht recht zweckmäßig, mit R. Schwarz und E. Menner⁵⁾ die aus Silicaten durch Einwirkung starker Schwefelsäure gewonnenen amorphen Pulver z. B. als Metakieselsäure (H_2SiO_3 oder $12 \text{SiO}_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$) und Dikieselsäure ($\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ oder $12 \text{SiO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$?) zu bezeichnen. Dies sind Polykieselsäuren, über deren natürlich unbekannte Molekulargröße die Bezeichnungen nichts aussagen wollen.

Die begonnene Untersuchung der molekularlöslichen Kieselsäuren wird zur Erklärung der großartigen Verkieselungsvorgänge beitragen, die Geologie und Paläontologie erforscht haben. Die Verkieselungen können wohl nur auf der Durchdringung pflanzlicher und tierischer Membrane durch

⁴⁾ Kolloidchemie, V. Aufl., II. Spez. Teil, Leipzig 1927, S. 67.

⁵⁾ B. 57, 1477 [1924], 58, 73 [1925]. — R. Schwarz und H. Richter, B. 60, 1111, 2265 [1927].

von denen die letztere nicht den gefundenen Wasser-Gehalten genügt, lassen die besondere Beständigkeit des kolloiden Zustands dieser Tonerde-Gele unerklärt.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Monokieselsäure-Lösungen.

Der Darstellung molekular gelöster Kieselsäure war in unserer vorigen Arbeit das Verfahren von E. Ebler und M. Fellner⁷⁾, die Hydrolyse von dampfförmigem Siliciumtetrachlorid mit Wasser, zugrunde gelegt. Dieses Verfahren wird z. B. in H. Freundlichs⁸⁾ Capillarchemie als einwandfreie Methode zur „Darstellung kolloidaler Kieselsäure“ angesehen. Es ist indessen ein Übelstand dabei, daß man die Hauptmenge der Substanz durch die Membran des Dialysators ins fließende Wasser fortlaufen läßt und sich mit einer geringen, übrigens unbekanntem Ausbeute begnügt. Man erhält so nämlich zunächst gar keine kolloide Kieselsäure (wenn man nicht die Lösungen, abweichend von der Vorschrift, vor der Dialyse lange Zeit stehen läßt), sondern molekular gelöste, leicht diffundierende. Dieses Verfahren wird für die Darstellung von Dikieselsäure und weiterhin für daraus hervorgehende kolloide Kieselsäure dadurch geeignet, daß man nach unseren Angaben die Salzsäure mit Silberoxyd entfernt und dann die Lösung stehen läßt.

Die Gewinnung der Monokieselsäure beruht, abgesehen von einigen kleinen Verbesserungen, auf einer einzigen wesentlichen Abänderung, nämlich dem ständigen Neutralisieren des Chlorwasserstoffs während seiner Entstehung. Während sonst bei der Hydrolyse des Siliciumchlorids unter unseren Bedingungen der freiwerdende Chlorwasserstoff eine 0.3–0.5-n. Salzsäure, also ein für die einfachsten Kieselsäuren sehr ungünstiges p_H von 0.5–0.3 erzeugt, stellen wir schon während der Dauer des Versuches, die übrigens dadurch stark abgekürzt wird, mit Hilfe von gefällttem Silberoxyd ein p_H von etwa 2 ein und bringen nach beendeter Darstellung auf $n/100$ - bis $n/1000$ -Salzsäure-Gehalt.

Das Siliciumtetrachlorid (12.5 g) befindet sich in einem birnenförmigen Verdampfungsgefäß, das oben zu einem dickwandigen, englumigen (0.75 mm) Rohr ausgezogen ist, und in das durch eine eingeschmolzene, bis fast zum Boden führende Glasröhre der Gasstrom eintritt, und in das ferner durch einen Tubus die Substanz eingeführt werden kann. Das enge Rohr taucht etwa 5 cm tief in ein Becherglas mit Wasser und Eis (zusammen 750 g) ein. Die Birne ist in ein Bad von 60–65° eingesenkt, wodurch das Chlorid auf nahezu Siedetemperatur gehalten wird. Durch einen sehr kräftigen Strom von scharf getrocknetem Stickstoff (oder Luft) wird das Siliciumchlorid in 20–30 Min. verflüchtigt, ohne daß sich Tropfen im Einleitungsrohr verdichten. Der Quecksilber-Verschluß der Einleitungsröhre nach Ebler und Fellner wird weggelassen, da er die Gleichmäßigkeit des Gasstroms stört. Das Wasser wird von außen zeitweise mit Sole gekühlt, damit die Temperatur nach dem Schmelzen des Eises nicht über den Nullpunkt steigt. In das Becherglas mit dem Wasser taucht außer einem Thermometer ein stark wirkender Rührer ein, der den Gasstrom und dann das Silberoxyd fein verteilt.

Zugleich mit der Einführung des Siliciumchlorid-Dampfes beginnt man mit dem Eintragen des aus der berechneten Menge von 50 g Silbernitrat gefällten, durch Dekantieren ausgewaschenen, feuchten Silberoxyds. Anfangs

7) B. 44, 1915 [1911].

8) 3. Aufl., Leipzig 1923, S. 858.

gingen wir mit dem Eintragen des Silberoxyds vorsichtig vor, um einen zeitweisen Überschuß sorgfältig zu vermeiden. Wir titrierten entnommene Proben von 1 ccm, die nicht mehr als 0.1 ccm 0.1-n. Natronlauge zur Neutralisation brauchen sollten, und fanden sie stets etwas mehr Salzsäure enthaltend. Auch gingen Beobachtungen mit Indicator-Folien nach Wulff nebenher, die ein p_H von < 2 ergaben. Es zeigte sich aber, daß es viel besser ist, auf die zeitraubenden Proben zu verzichten und die berechnete Menge Silberoxyd in raschem Tempo einzutragen. Es ist nicht ungünstig, daß während der Operation zeitweise beträchtlicher Überschuß von Silberoxyd vorhanden ist. Auch wenn die Suspension braun erschien, sank während des ständigen Einströmens von Siliciumchlorid der Chlorwasserstoff-Gehalt nicht unter $n/100$, da das Oxyd mit den letzten Prozenten der Salzsäure nicht so rasch reagierte.

Am Ende des Versuchs, also nach weniger als $1/2$ Stde., verschwand die Farbe des Silberoxyds. Die Menge desselben ist infolge der kleinen Verluste beim Auswaschen nicht zur vollständigen Bindung des Chlorwasserstoffs, die ja unerwünscht wäre, ausreichend. Die Acidität wird jetzt kontrolliert und gegebenenfalls mit bereitgestelltem überschüssigem Silberoxyd zu einem Gehalt von $n/100$ -HCl korrigiert. In einem Versuch waren zur Titration für 1 ccm erforderlich 0.09, in einem anderen 0.05 ccm 0.1-n. Lauge, entspr. $n/100$ und $n/200$ -HCl. Während solche Salzsäuren $p_H = 2$ bzw. 2.3 ergeben sollten, ist hier infolge der Gegenwart der Kieselsäure $p_H = 2.5-2.8$.

Die Flüssigkeit ist eine dünne Milch, und sie ist, noch chlorwasserstoffhaltig, leicht filtrierbar. Wir saugten dann, wofür wieder 20–30 Min. erforderlich sind, die Lösung auf der Nutsche durch ein doppeltes quantitatives Filter ab, das mit einer feinen Haut von Tierkohle bedeckt war (durch Anschütten von Tierkohle mit Wasser im Reagierglas und Absaugen auf dem Nutschenfilter hergestellt). Das völlig klare Filtrat, 800 ccm (Volumvermehrung durch das Wasser der Silberoxyd-Paste), enthielt nach Bestimmung mit 10-ccm-Proben Kieselsäure entspr. 3.67–3.78 g SiO_2 , d. i. über 80% der theoretischen Ausbeute.

Für diesen Zustand der Lösung, $1\frac{1}{2}$ Stdn. nach Versuchsbeginn, bei $p_H = 2.5$ am Ende, ergab die Molekulargewichts-Bestimmung (Kieselsäure als SiO_2 berechnet) $M = 75$, in einem anderen Versuch, bei dem das Silberoxyd rascher eingetragen worden (p_H schließlich = 2.8), den etwas günstigeren Wert $M = 72$. Der Gehalt der Lösungen an Monokieselsäure betrug 75 und 80%, wenn der Rest der Kieselsäure in der Form von Dikieselsäure gelöst war.

Für künftige Beobachtungen wird es vorzuziehen sein, nur die Hälfte der angegebenen Charge zu verarbeiten, also das Chlorid in 10 Min. zu verdampfen, und vom Filtrat in wenigen Minuten die ersten 10–20 ccm abzutrennen. Unter solchen Umständen wird der Gehalt an Monokieselsäure, schon etwa 15–20 Min. nach Versuchsbeginn bestimmbar, natürlich ein noch höherer sein.

Die Kieselsäure-Lösungen enthalten, wie angegeben, noch Chlorwasserstoff entsprechend der für ihre Beständigkeit günstigsten Acidität von 1 HCl auf 10–20 SiO_2 . Den Berechnungen der Molekulargewichte, worüber unten genauere Angaben folgen, liegt die ungünstigste Annahme zugrunde, daß der gesamte Chlorwasserstoff frei und in Ionen dissoziiert vorhanden sei. Dies ist indessen nicht der Fall. Ein Teil des Chlorwasserstoffs ist mit dem Siliciumhydroxyd zu einem basischen Chlorid verbunden, etwa $Si(OH)_3 \cdot Cl$,

das mit freier Kieselsäure + Chlorwasserstoff in Gleichgewicht steht. Bei der Titration der salzsäure-haltigen Lösungen beobachtet man gegen das Ende hin langsame Neutralisation, allmählichen Umschlag des Indicators. Wenn z. B. mit Methylrot der Umschlag in gelb stattgefunden hat, so kehrt in $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Min. die rote Farbe zurück, und diese Erscheinung wiederholt sich, langsamer werdend, mehrmals, bis das gesamte Cl-Ion erfaßt ist.

Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration verd. Salzsäuren wird durch ihren Gehalt an den amphoteren Kieselsäuren beträchtlich vermindert⁹⁾. In potentiometrischen Messungen wurden chlorwasserstoff-haltige Dikieselsäure-Lösungen mit einem Gehalt von 0.5% SiO₂ mit reinen Salzsäuren bei 20° verglichen.

	p _H von Chlorwasserstoffsäure	
	in reiner Lösung	mit 0.5% SiO ₂
$n/_{50}$	ca. 1.7	2.1
$n/_{100}$	2.0	2.5
$n/_{500}$	2.7	3.3
$n/_{3000}$	3.5	4.1

Molekulargewichts-Bestimmung: Für jede Bestimmung wurde der Gefrierpunkt des für die Hydrolyse des Siliciumchlorids angewandten Wassers gemessen. Den Gehalt der Lösungen an SiO₂ bestimmten wir durch Verdampfen von 10 ccm und Verglühen des Rückstandes. In einer weiteren 10-ccm-Probe wurde die Salzsäure durch Titration bestimmt. Daraus ergab sich unter Voraussetzung vollständiger elektrolytischer Dissoziation der auf den Chlorwasserstoff entfallende Anteil der Depression.

Im Beispiel 1 war das Silberoxyd noch ganz langsam eingetragen worden, so daß die Acidität ständig die günstige weit übertraf. Die frische Lösung ergab M = 96, nach 6 Tagen M = 400.

Im Beispiel 2 besaß die Lösung am Ende des Versuchs $n/_{100}$ -HCl-Gehalt und ergab frisch M = 75, nach weiteren 45 Min. M = 83, nach 24 Std. M = 160, nach 4 Tagen M = 320.

Im Beispiel 3 war die Lösung am Ende des Versuchs $n/_{200}$ -salzsauer. Die frische Lösung ergab M = 72, nach weiteren 30 Min. M = 80, nach 11 Tagen M = 372.

Für eine dieser Bestimmungen, z. B. die letzte, seien die gefundenen Zahlen angegeben.

In 10 ccm waren enthalten 45.9 mg SiO₂ und HCl entspr. 0.53 ccm $n/_{10}$ -NaOH. Δ a) 1½ Std. nach Versuchsbeginn 0.138°, b) nach weiteren 30 Min. 0.127°, c) nach 11 Tagen 0.043°. Auf den Chlorwasserstoff allein entfällt Δ = 0.020°.

Darstellung von Dikieselsäure.

Um Lösungen darzustellen, die nach ihren Gefrierpunkts-Erniedrigungen der Dikieselsäure entsprechen, verfährt man wie im vorigen Abschnitt angegeben, nimmt aber die Entfernung des Chlorwasserstoffs entsprechend der Vorschrift unserer ersten Arbeit erst nach beendetem Einblasen des

⁹⁾ Eine Untersuchung von O. Lösenbeck (Kolloidchem. Beih. 16, 27 [1922]) behandelte die Herabsetzung der Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff durch Kieselsäure-Sole. Es erscheint uns zweifelhaft, ob nicht die angewandten Hydrosole noch molekular gelöste Kieselsäure enthalten haben, wie überhaupt viele Untersuchungen über kolloide Kieselsäure mit Mischungen von Solen und molekularen Lösungen der Kieselsäure ausgeführt zu sein scheinen.

Siliciumchlorids vor. Das wasserklare Reaktionsprodukt¹⁰⁾ wird zur Gewinnung einigermaßen haltbarer Lösungen mit Silberoxyd behandelt zu einem Restgehalt von $n_{/100}$ - bis $n_{/1000}$ -HCl, oder man entfernt die Salzsäure quantitativ zur Herstellung chlorwasserstoff-freier, allerdings viel unbeständigerer Lösungen. Während des Neutralisierens wird dauernd gekühlt und gerührt. Die vollständige Entfernung der Salzsäure, für die man einen Überschuß von Silberoxyd-Paste braucht, ist langwierig, da die letzten Anteile des Chlorwasserstoffs träge reagieren, und da dann oft auch Silberoxyd von der Kieselsäure aufgelöst wird. Die salzsäure-freien Lösungen sind vom kolloiden Chlorsilber schwer klar zu filtrieren. Zur Klärung eignet sich am besten reine Tierkoble.

In einer Reihe von Beispielen (siehe unten) erhielten wir Lösungen, die, in 2–3 Stdn. bereitet, Molekulargewichte (als SiO_2 berechnet) von etwa 120–130 (anstatt ber. 120) aufwiesen. Nach diesen Bestimmungen können die Lösungen entweder hauptsächlich Dikieselsäure oder Gemische von Monokieselsäure mit Oligokieselsäuren enthalten. Für erstere Möglichkeit sprechen die Ergebnisse der Dialyse; aus den beschriebenen Lösungen diffundiert die Kieselsäure rasch und vollständig durch die sog. Fischblasen-Membran. Auch spricht die beobachtete Unbeständigkeit der einfachsten Kieselsäuren bei ungünstiger Wasserstoffzahl entschieden dagegen, daß ein beträchtlicher Anteil an Monokieselsäure in den während der Darstellung zu stark sauren und nach Entfernung des Chlorwasserstoffs zu schwach sauren Lösungen erhalten geblieben ist.

Die Dikieselsäure zeigt zufolge den Molekulargewichts-Bestimmungen bei verschiedenen p_{H} eine immerhin stundenlange Haltbarkeit. Ihre weitere Kondensation verläuft langsamer als die der Monokieselsäure. In 24 Stdn. wurde ein Ansteigen des Molekulargewichts in $n_{/100}$ -salzsaure Lösung, 0,5-proz. an SiO_2 , von 75 um 113%, dagegen von den Anfangswerten 127 und 133 bei derselben Acidität und dem gleichen Silicium-Gehalt um 23 und 22% beobachtet. Auch aus diesen Erscheinungen kann man den Schluß ziehen, daß in den Dikieselsäure-Lösungen vom Molekulargewicht etwa 120 kein großer Betrag an Monokieselsäure (neben Triokieselsäure) enthalten sein kann.

Veränderlichkeit der Dikieselsäure bei verschiedenen Aciditäten.

Die Molekulargewichts-Bestimmungen wurden ebenso wie bei Monokieselsäure ausgeführt, die bemerkenswerteren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Da es sich bei den alternden Lösungen um sehr geringe Gefrierpunkts-Erniedrigungen handelte, war besondere Vorsicht nötig, um genügende Genauigkeit der Bestimmungen zu erzielen. Das Thermometer, unter einer Anzahl weniger tauglicher ausgewählt, ergab mit 0,5-proz. Lösungen von Harnstoff u. a. immer Einstellungen, die auf $\pm 0,0015^\circ$ übereinstimmten. Das Rühren mittels eines Metronomen, dessen Kontakte auch auf lange Dauer zuverlässig funktionierten, erfolgte gleichmäßig mit 14 Hüben in 10 Sek. Die Unterkühlung betrug stets gleichmäßig $0,500^\circ \pm 0,003^\circ$. Die Genauigkeit der Messungen dürfte $\pm 0,002^\circ$ betragen haben. Die Anfangswerte sind daher auf $\pm 1\%$, die mittleren Werte auf $\pm 10\%$, die Endwerte (um 1000) auf etwa $\pm 20\%$ genau.

Einige Werte verbesserten sich im Laufe des ersten Tages (z. B. 131 nach 134, 112 nach 133, 127 nach 129). Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß anfangs etwas

¹⁰⁾ Wie R. Zsigmondy (Kolloidchemie, 5. Auflage, II. Spezieller Teil, Leipzig 1927, S. 66), so bezeichnen auch neuerdings W. Biltz und E. Rahlfs (Ztschr. anorgan. Chem. 172, 273 [1928], u. zw. 285) dieses Reaktionsprodukt als ein Kieselol.

mehr Chlorwasserstoff an Siliciumhydroxyd gebunden war, der allmählich entsprechend dem Gleichgewicht bei der niedriger eingestellten Acidität der Lösung frei wurde.

Molekulargewichts-Bestimmungen beim Altern salzsäure-haltiger Dikieselsäure-Lösungen.

Nr.	HCl-Gehalt	frisch	6—8 Stdn. später	1 Tag alt	2 Tage alt	6 Tage alt	12 Tage alt	17 Tage alt
1	$n/_{10}$	249	—	730	—	730	—	845
2	$n/_{30}$	123	—	—	—	—	—	—
3	$n/_{50}$	134	131	200	—	430?	—	>1000
4	$n/_{100}$	133	112	150	—	—	—	—
5	$n/_{100}$	127	—	150	—	380	—	—
6	$n/_{170}$	140	—	200	—	—	700	—
7	$n/_{200}$	157	—	220	—	420	—	500
8	$n/_{500}$	133	—	240	—	—	1000	—
9	$n/_{1000}$	176 ¹¹⁾	169	—	200	—	340	—
10	$n/_{1000}$	114	169	—	—	—	—	—
11	$n/_{1800}$	122	143	—	—	—	—	>1000
12	$n/_{3000}$	129	127	280	—	>1000	—	—
13	neutral	170	—	—	—	>1000	—	—
14	neutral	310	—	—	—	>1000	—	—
15	neutral	608	—	—	—	>1000	—	—

Darstellung molekular gelöster Oligokieselsäuren.

Die schon während der Entstehung auf $n/_{70}$ - bis $n/_{200}$ -HCl eingestellten Lösungen der Monokieselsäure scheinen nach 4—6-tägigem Altern zufolge den Molekulargewichts-Bestimmungen Gemische von Tetra- bis Hexakieselsäure zu enthalten; bei weiterem Stehen wird die Stufe der Hexakieselsäure nur langsam überschritten. Ähnlich zusammengesetzte Oligokieselsäuren gehen aus den beschriebenen Lösungen von Dikieselsäure hervor, wenn sie auf einen HCl-Gehalt von $n/_{100}$ gebracht und 1—2 Wochen sich überlassen bleiben.

Es kam vor, daß solche aufbewahrte Lösungen bei mittleren Molekulargewichten noch nicht die Myliussche Eiweiß-Reaktion der β -Kieselsäure zeigten. Zum Beispiel lieferte Dikieselsäure beim Stehen im Eisschrank in 7 Tagen eine Lösung, die nach dem Molekulargewicht schon die Kondensationsstufe der Tetrakieselsäure überschritten hatte, und die mit der 2-proz. Eiweiß-Lösung nur eine kaum merkliche Trübung zeigte. Andere Lösungen wurden beobachtet, die, aus Dikieselsäure hervorgegangen und bei genau neutraler Reaktion 4 Tage bei 5—8° aufbewahrt oder 12 Tage an einem kühlen Ort gestanden, mit Eieralbumin-Lösung noch vollkommen klar blieben. In diesen Lösungen müssen die Molekulargewichte (im letztgenannten Beispiel $M = 340$ bestimmt) die Werte der Anfangsglieder (Tetrakieselsäure) schon übertroffen haben. Lösungen, die durch Alterung die Grenze der Hexakieselsäure überschritten hatten, gaben schon Trübung mit Eiweiß.

¹¹⁾ In diesem Falle war die Darstellung langsamer, die Einwirkung höherer Acidität einige Stunden länger.

Die Reihe der molekular gelösten Oligokieselsäuren, die keine Kolloidreaktionen geben, reicht nach diesen Erfahrungen über Tetrakieselsäure hinaus, und die Grenze zwischen α - und β -Kieselsäuren scheint sogar jenseits der Hexakieselsäure zu liegen.

Zur Dialyse der Kieselsäure.

Die Diffusionsgeschwindigkeit der Kieselsäure hängt, wie in der vorigen Mitteilung angegeben, von ihrem Alter ab. Mit der Zunahme des Molekulargewichts, worauf außer der Temperatur namentlich die Acidität der Lösung von Einfluß ist, geht beim Altern die Abnahme der Dialysierbarkeit Hand in Hand.

Für einen Versuch diente eine bis auf n_{1800} -HCl-Gehalt neutralisierte Lösung. Von 100 ccm, die 0.449 g SiO_2 enthielten, diffundierten durch die sog. Fischblase in 4 Stdn. 0.0900 g = 18 %.

Nach 8-tägigem Stehen im Eisschrank trübte die Lösung noch nicht Eiweiß, aber die Reaktion trat bald nachher ein. Aus der 8 Tage alten Lösung wanderten in 4 Stdn. nur noch 0.0120 g = 2.5 % in die Außenflüssigkeit des Dialysators.

In einem anderen Versuch war die Kieselsäure n_{1000} -salzsauer. Von dieser Lösung, $M = 176$, 100 ccm 0.4360 g SiO_2 enthaltend, dialysierten durch die Fischblase in 4 Stdn. 0.1510 g $\text{SiO}_2 = 34$ %.

Nach 4-tägigem Stehen bei 5—8° war M erst auf 300 gestiegen. Nun dialysierten noch in 4 Stdn. 0.0900 g = 21 %.

Vollständige Dialyse gelingt leicht, sobald man günstige Acidität einstellt. Eine Dikieselsäure vom Molekulargewicht 127, das während des Versuchs in 24 Stdn. auf 140 anstieg, wurde unter Rühren mittels eines Luftstroms aus dem Hammel-Blinddarm dialysiert. Angewandt waren 200 ccm n_{100} -HCl-Lösung, 0.940 g SiO_2 enthaltend. Die Außenflüssigkeit war fließende n_{200} -Salzsäure. In 24 Stdn. diffundierten durch den Dialysator 93, in 48 Stdn. 99.6 % der Kieselsäure. Die Innenflüssigkeit, 170 ccm, enthielt nämlich nur noch 3.4 mg. Der Dialysator wurde am Versuchsende dicht befunden. Dieses Ergebnis widerlegt die Annahme, daß in den Präparaten von $M =$ etwa 120 Gemische von niedrigen und hohen Kieselsäuren vorliegen.

Wenn im grundlegenden Versuche von Th. Graham¹²⁾ von der aus Wasserglas mit großem Überschuß von Salzsäure erhaltenen Kieselsäure in 24 Stdn. durch die Pergamentpapier-Scheidewand 5 % (neben 86 % der Salzsäure) diffundierten und dann nichts mehr, so muß die Hauptmenge der Kieselsäure in der zu stark saueren Lösung weitgehende Kondensation erlitten haben.

Zur Flüchtigkeit der Kieselsäure.

Bei der Destillation von Kieselsäure-Lösungen unter niedrigem Druck hatten wir beobachtet, daß sich mit dem Wasserdampf geringe Mengen, Bruchteile eines mg bis zu einigen mg, Kieselsäure verflüchtigten. Die Wiederholung dieses Versuchs hat in den letzten Jahren zu vielen ähnlichen Beobachtungen geführt. Aber es gelang nicht, die verflüchtigten Mengen in reproduzierbarer Weise über diese Angaben hinaus zu steigern, und es ist auch in einer Anzahl von Beispielen vorgekommen, daß nichts oder fast nichts im Destillat enthalten war. Dann hat die vorliegende Unter-

¹²⁾ A. 121, I [1862], u. zw. S. 37.

suchung zu dem Ergebnis geführt, daß die aus Siliciumchlorid gewonnenen Lösungen vom Molekulargewicht etwa 120 nur sehr wenig Monokieselsäure enthalten, der allein die Eigenschaft der Flüchtigkeit zugeschrieben werden konnte. Die Versuche zur Steigerung der verflüchtigten Mengen waren es, die zur Auffindung der Monokieselsäure geführt haben. Dadurch ist erst jetzt eine bessere Grundlage für die Fortsetzung der Versuche über die Flüchtigkeit gewonnen worden.

Über die Kieselgele.

Die Kondensation der Kieselsäure kann entweder auf dem Wege von Mono-, Di-, Oligo- zu Polykieselsäuren durch fortschreitende Verkettung mehrerer Moleküle unter Wasser-Austritt (äußere Anhydrid-Bildung) oder durch intramolekularen Wasser-Austritt und Polymerisation der wasserärmeren, niedrigen Kieselsäuren zustande kommen. Im ersteren Falle werden noch Abstufungen im Wasser-Gehalt durch innere Anhydrierung hinzukommen.

Einfache Formeln der pulverigen Kieselsäuren und der Gele mögen ähnlich zu verstehen sein wie z. B. die Zusammensetzung der Stärke $C_6H_{10}O_5$. Die pulverige Dikieselsäure von R. Schwarz und E. Menner und ebenso zusammengesetzte Gallerten müssen also nicht sein $(Si_2O_5H_2)_n$, sie können auch sein $(SiO_3H_2)_n \cdot (n-1)H_2O$.

Durch die Fällung von Siliciumchlorid mit konz. Salzsäure, andererseits bei schwach alkalischer Reaktion mit Ammoniak-Ammoniumchlorid hatten wir¹³⁾ Kieselgele erhalten, die nach unserer Aceton-Trocknungsmethode ungefähr die Zusammensetzung $2 SiO_2, H_2O$ aufwiesen. Dies ist dieselbe Zusammensetzung, wie sie das Aceton-Trocknungsverfahren auch in den Händen von R. Schwarz und H. Richter¹⁴⁾ für die Kieselsäure-Gele ergibt. Es wäre aber nicht erlaubt, anzunehmen, daß dies die Zusammensetzung aller Kieselgele sei; es gibt wasserreichere und wasserärmere, aber die den Wasser-Gehalt bestimmenden Einflüsse sind noch nicht genügend erforscht. Nur einige Beispiele von Gelen mit verschiedenem Wasser-Gehalt seien angeführt. Alle wurden mit Aceton und Petroläther ebenso wie früher die Tonerden getrocknet¹⁵⁾.

$3 SiO_2, 2 H_2O$, ber. H_2O 19.9,

$2 SiO_2, H_2O$, ber. H_2O 14.9,

$3 SiO_2, H_2O$, ber. H_2O 9.9.

1. Versuch: Zur Zersetzung von 50 g $SiCl_4$ diente 1 l konz. Salzsäure bei 3°. So nimmt die Hydrolyse sehr gelinden Verlauf, langsam scheidet sich die Gallerte aus, die das ganze Volumen erfüllt. 1 Stde. nach Verdünnen Auswaschen mittels Zentrifuge. a) Gef. 15.0% H_2O ; b) nach 15-tägigem Stehen unter Wasser gef. 15.7% H_2O .

2. Versuch: Die Zersetzung von 50 g $SiCl_4$ erfolgte mit 2.5 l Wasser, enthaltend 26.6 g NH_3 + 67.0 g NH_4Cl , d. i. auf 1 $SiCl_4$: 5 NH_3 + 4 NH_4Cl , also schwach alkalisch. Nach rascher Isolierung gef. H_2O 15.58%. Wiederholung des Versuches gef. H_2O 15.57%.

3. Versuch: Das in der Zentrifuge gründlich gewaschene Präparat des vorigen Versuchs ergab nach 100-tägigem Stehen mit Wasser nur 11.45% H_2O . Der Anhydrierungsvorgang war wahrscheinlich noch nicht beendet.

¹³⁾ vergl. unsere älteren Angaben B. 58, 2462 [1925], u. zw. S. 2464.

¹⁴⁾ B. 60, 2263 [1927], u. zw. S. 2267.

¹⁵⁾ R. Willstätter und H. Kraut, B. 57, 1082 [1924].

4. Versuch: Die Hydrolyse geschah bei etwas stärker alkalischer Reaktion, nämlich mit $10 \text{ NH}_3 + 8 \text{ NH}_4\text{Cl}$ auf 1 SiCl_4 . Das schnell ausgewaschene Gel enthielt 21.8 % H_2O .

Potentiometrische Titration.

Die Lösungen der Kieselsäuren lassen sich potentiometrisch mit Alkali titrieren. Die Kurven entsprechen der Titration einer sehr schwachen Säure, und der Umschlagspunkt stimmt mit dem Verbrauch von 1 NaOH auf 1 SiO_2 überein. Eine zweite Neutralisationsstufe läßt sich nicht sicher erkennen. Es ist überraschend, daß die Titration bei den Hydrosolen und Gelen von Kieselsäure ganz ähnlich wie bei den molekularen Lösungen verläuft; sie besitzen gleichfalls Säure-Funktion. Die Umwandlung von molekularen Lösungen in Hydrosole beim Altern zeigt sich auf der saueren Seite der Titra-

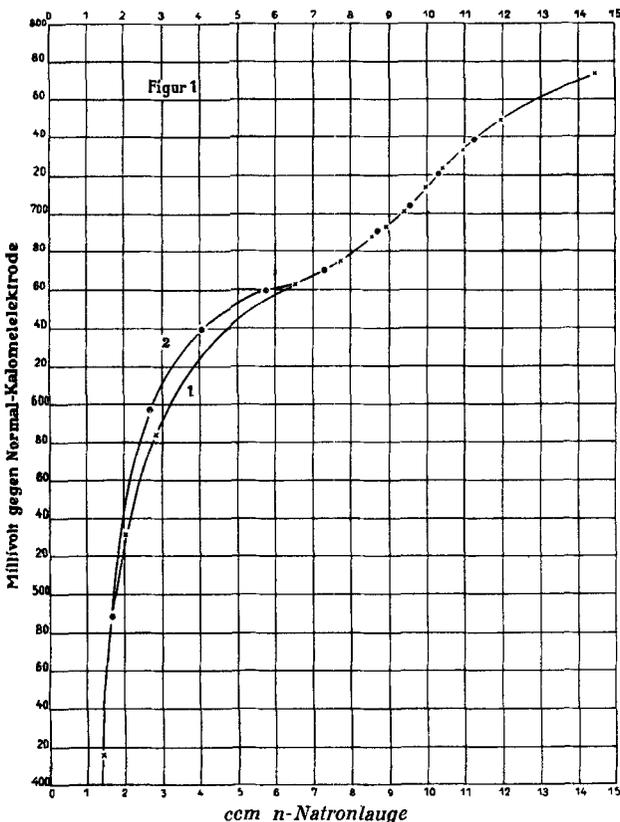


Fig. 1.

Potentiometrische Titration einer Dikieselsäure-Lösung, frisch (1) und nach 12 Tagen (2).

tionskurve (Fig. 1, Kurve 2) darin, daß sich mit derselben Alkali-Menge ein etwas höheres Potential gegen die Vergleichs-Elektrode einstellt. Die Stärke der Kieselsäure nimmt also bei der Kondensation etwas ab. Die Differenzen

der Titrationen sind zwar klein, aber gut reproduzierbar. Je mehr man sich der Sättigung der ersten Dissoziationsstufe nähert, desto geringer werden die Differenzen, da sich das Kolloid, welches Polykieselsäure ist, durch hydrolytischen Abbau in molekular gelöstes Silicat verwandelt. Am Äquivalenzpunkt fallen alle Kurven von molekular gelöster Kieselsäure, von Solen und Gelen zusammen.

Ganz anders ist das Verhalten des Siliciumdioxids. Bei den aus eingedampften Lösungen der Kieselsäure durch Erhitzen hergestellten Pulvern gibt die Titrationskurve keinen Anhalt für den Verbrauch von OH-Ion (Kurve III der Fig. 2). Die Kieselgele sind also nicht Siliciumdioxid mit wechselnden Mengen adsorbierten Wassers.

Um das Reagieren verschieden hoch kondensierter Kieselsäuren zu vergleichen, muß eine Elektrode verwendet werden, deren Potential sich sehr schnell einstellt. Dieser Anforderung entspricht die von A. Uhl und W. Kestranek¹⁶⁾ eingeführte Antimon-Elektrode, die bei der Titration, z. B. von Essigsäure, innerhalb von Bruchteilen einer Minute konstante Endpotentiale liefert. Statt Antimonoxyd zuzusetzen, hielten wir das Ende des Antimon-Stabes vor jeder Titration kurze Zeit in die Flamme. Ein Stickstoffstrom schloß die Kohlensäure aus; zur raschen Vermischung diente außerdem ein schnell laufender Rührer.

Fig. 1, Kurve I zeigt die Titration einer fast salzsäure-freien Dikieselsäure 2 Stdn. nach der Darstellung. Bei einem Gehalt von 0.533 g SiO_2 in 100 ccm wurden bis zum Umschlagspunkt 8.8 ccm *n*-NaOH verbraucht statt ber. 8.9 ccm für 1 NaOH auf 1 SiO_2 . Das Potential stellte sich während der Titration der beigemischten Salzsäure und am Äquivalenzpunkt der Kieselsäure momentan ein; dazwischen aber lag ein Gebiet, in dem nach dem Vermischen mit Natronlauge bis 15 Min. lang das Potential noch etwas absank. Mit dem Eintritt in dieses Gebiet trübte sich die Lösung ein wenig. Man befindet sich eben in der Nähe des Neutralpunktes im ungünstigsten p_H -Bereich für die Beständigkeit niedrig molekularer Kieselsäuren, so daß die Kondensation bis zum Sol erfolgt. Neue Natronlauge muß dann erst das Sol der Kieselsäure auflösen. Für diese Erklärung der langsamen Einstellung spricht, daß die Zeiten bis zur Einstellung um so länger werden, je mehr sich die Kieselsäure schon vor Beginn der Titration kondensiert hat. Bei gealterten Kieselsäuren sind die Endpotentiale in jenem Gebiet um ein geringes höher als bei der frischen Lösung (Fig. 1, Kurve II). Die Reproduzierbarkeit dieser Differenz haben weitere Versuche ergeben, am deutlichsten folgender mit einer $\frac{3}{4}$ Jahre alten, von Gelflocken erfüllten Lösung. Wir titrierten diese kolloide Kieselsäure (0.350 g SiO_2 , Fig. 2, Kurve I) bis über den ersten Äquivalenzpunkt, wobei die Einstellung des Potentials in der Nähe des Neutralpunktes bis zu $\frac{1}{2}$ Stde. dauerte. Dann setzten wir so viel Natronlauge zu, daß auf 1 SiO_2 4 NaOH trafen, und ließen einige Zeit stehen. Titration mit *n*-Salzsäure lieferte dann die Punkte \times in Kurve II der Fig. 2, deren Potential am Äquivalenzpunkt von 1 NaOH auf 1 SiO_2 noch mit der ersten Kurve übereinstimmte, um dann deutlich tiefer zu verlaufen. Die alsbald folgende erneute Titration der eben gebildeten Kieselsäure mit Natron-

¹⁶⁾ Monatsh. Chem. 44, 29 [1923].

laugte ergab nun die mit ○ bezeichneten Werte, die nunmehr ebenfalls auf der Kurve II liegen.

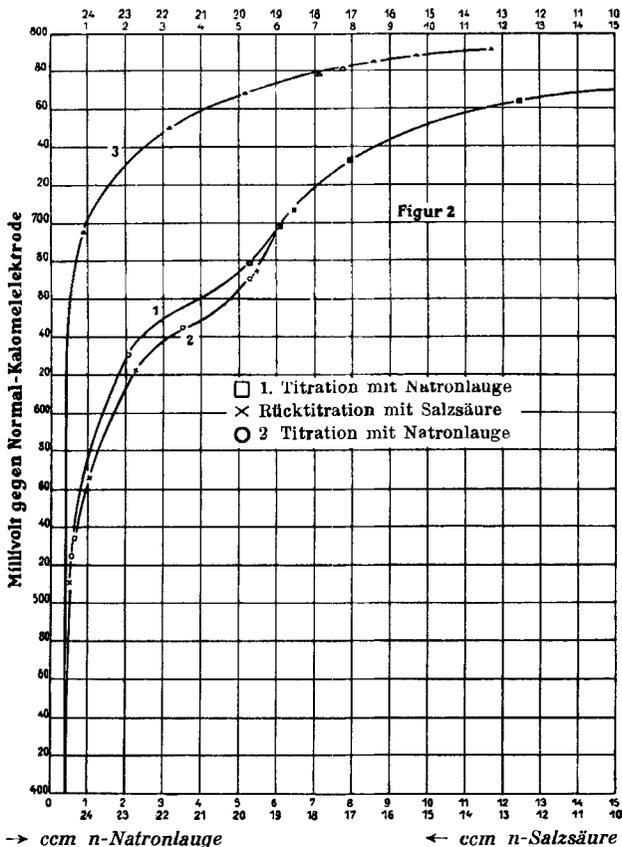


Fig. 2.

Potentiometrische Titration eines getrübbten Kieselsäure-Sols (1 und 2) und von Siliciumdioxid (3).

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft drücken wir unseren aufrichtigen Dank aus für die Förderung dieser Arbeit durch ein (Hrn. K. Lobinger gewährtes) Forschungs-Stipendium.