

Wissenschaft unterstützt worden, der wir hierfür unseren verbindlichsten Dank aussprechen. Wir sind auch der Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts für das dem einen von uns (Schubert) gewährte Arbeits-Stipendium zu großem Danke verpflichtet.

320. Richard Willstätter, Heinrich Kraut und Karl Lobinger: Zur Kenntnis der Monokieselsäure und Dikieselsäure. (XII. Mitteilung¹) über Hydrate und Hydrogele.)

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

(Eingegangen am 17. Juli 1929.)

Unsere ersten Angaben über Monokieselsäure und Oligokieselsäuren sind in einigen Beziehungen zu ergänzen. Durch Abkürzung der Versuchsdauer bei der Darstellung und durch genauere Einstellung der für die Beständigkeit der Monokieselsäure günstigsten Acidität der Lösung gelingt es, die Monokieselsäure viel reiner als in unseren ersten Versuchen zu gewinnen ($M = 62$, ber. auf SiO_2 , anstatt theoret. 60). Dadurch wird es möglich, ihre Kondensation in wäßrigen Lösungen von verschiedenen Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen zu untersuchen. Es gilt sowohl für Monokieselsäure wie für die folgenden Glieder der Reihe, daß die Beständigkeit durch die Acidität der Lösung bestimmt wird, und zwar hängt bei Mono- und Dikieselsäure die Beständigkeit von der Acidität in ungleicher Weise ab. Darin stimmen aber die beiden Säuren überein, daß sie bei schwach saurer Reaktion am beständigsten sind, und daß sie sich von annähernd neutraler Reaktion bis zu beginnend alkalischer ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$) am schnellsten kondensieren. Es hat sich gezeigt, daß die Abhängigkeit vom p_{H} eine viel weitergehende bei der Monokieselsäure ist: der Unterschied in ihrer Beständigkeit bei stärker saurer und schwach saurer Reaktion ist sehr groß. In $n/2$ -salzsaurer Lösung, nämlich bei der durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid ohne Gegenwart von Silberoxyd bedingten Acidität, ist die Dikieselsäure verhältnismäßig haltbar, während die Monosäure so gar nicht zu fassen war. Bei sehr geringem Chlorwasserstoff-Gehalt ($n/700$) hingegen zeigt die Monokieselsäure größere Beständigkeit, und die Kondensation der Dikieselsäure erfolgt vergleichsweise rascher. Die Angabe in unserer vorigen Mitteilung, daß die weitere Kondensation der Dikieselsäure langsamer verlaufe als die des Anfangsgliedes, gilt also nur für die beträchtlich sauren Lösungen. Die Kondensation der Dikieselsäure zur Tetrasäure erfordert unter gewissen Bedingungen ($n/700\text{-HCl}$) nur ebensoviele Zeit, unter anderen Verhältnissen ($n/70\text{-HCl}$) 4-mal mehr Zeit als ihre Bildung; dabei ist ja die molare Konzentration in der zweiten Stufe nur halb so groß.

Das mit dem p_{H} der Lösung wechselnde Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit dem Mono- und Dikieselsäure Kondensation erleiden, bedingt, daß die Kieselsäure-Lösungen, welche mittleren Molekulargewichten (z. B. 200—300) entsprechen, von verschiedener Natur sind. Nach unseren gleichmäßig ausgeführten neuen Bestimmungen verläuft bei den in verschiedenen sauren

¹) Fortsetzung der IX. u. XI. Mitteilung, B. 58, 2462 [1925] und 61, 2280 [1928]; Druckfehler-Berichtigung zur XI. Mitt., S. 2290: statt $(\text{SiO}_3\text{H}_2)_n\text{-(n-1)H}_2\text{O}$ lieB: $(\text{SiO}_3\text{H}_2)_{2n}\text{-(n-1)H}_2\text{O}$.

Lösungen gebildeten Kieselsäuren von mittlerem Molekulargewicht die weitere Kondensation ungleich, auch sind die chemischen Eigenschaften, z. B. das Verhalten gegen Eiweiß, verschieden. Die Kieselsäure-Lösungen, die gemäß der Gefrierpunkts-Erniedrigung Tri- und Tetrasäure enthalten sollen, bestehen in einem Falle hauptsächlich aus eben solchen mittleren Gliedern, in einem anderen Falle sind sie größtenteils als Gemische niedriger und hoher Kieselsäuren zu erklären. Es gibt nämlich Lösungen (Vers. 2 der Tab. 2 nach 7 Tagen, $M = 287$), die mit Eiweiß ganz klar bleiben, und andere (Vers. 3 der Tab. 2 nach 4 Tagen, $M = 198$), die Eiweiß sofort deutlich fällen. Für das Auftreten von Gemischen gibt es viele Möglichkeiten. Entstehende Dikieselsäure kann sich mit noch vorhandener Monosäure zu Trikieselsäure verbinden, natürlich kann auch Tetrakieselsäure schon entstehen, ehe die Bildung der Dikieselsäure vollendet ist; neben dem intermolekularen Wasser-Austritt können sich auch Strukturänderungen unter Konstanz der Molekülzahl vollziehen. Diese Umstände sind bei der rechnerischen und theoretischen Verwertung der Bestimmungen zu berücksichtigen.

Immerhin geben die neuen Bestimmungen (Tab. 2) eine genauere Einsicht in das Kondensationsverhalten der einfachsten Kieselsäuren als die früheren Messungen (XI. Mitteil.), die nur an der alternden Dikieselsäure ausgeführt waren. In den nun untersuchten Lösungen war zumeist von Anfang an eine bestimmte Acidität eingestellt²⁾, während jede der früher beschriebenen Lösungen während und nach der Bildung entsprechend dem damaligen Stand der Methodik stark wechselnden Aciditäten ausgesetzt war.

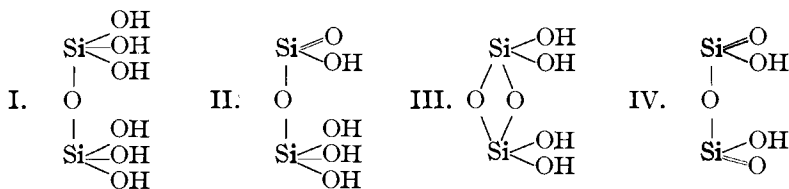
Aus den kryoskopischen Werten (Tab. 2) ergibt sich zunächst, daß es für die Darstellung der Monokieselsäure am besten ist, sofern man es zuwege bringt, bei der Hydrolyse des Siliciumchlorids in Gegenwart von Silberoxyd einen Salzsäure-Gehalt von $n_{/500}-n_{/1000}$ einzustellen, während wir in der letzten Mitteilung einen etwas weiteren Bereich ($n_{/100}-n_{/1000}$) angegeben hatten. Bei einem HCl-Gehalt der 0.45–0.50-proz. Kieselsäure-Lösung entsprechend $n_{/700}$, d. i. einem wirklichen p_H von ca. 3.4, blieb der Gefrierpunkt der Lösung mehrere Stunden so gut wie unverändert (Vers. 4). Das auf SiO_2 berechnete Molekulargewicht stieg unter diesen Umständen vom Anfangswert 62 (für Monokieselsäure ber. 60) in $4\frac{1}{2}$ Stdn. nur auf 67 an; das Molekulargewicht der Dikieselsäure wurde erst in $2\frac{1}{2}$ Tagen erreicht. Dagegen schritt in noch viel schwächer saurem Gebiet, bei einem p_H von etwas über 5, die Kondensation in nur $2\frac{1}{2}$ Stdn. schon bis zur Tetrakieselsäure fort (Tab. 1).

Tabelle 1. Dauer der Kondensation von Kieselsäure
(in 0.4–0.5-proz. Lösung) bei verschiedenem p_H .

	1. Vers. ($n_{/70}$ -HCl)	2. Vers. ($n_{/125}$ -HCl)	4. Vers. ($n_{/700}$ -HCl)	5. Vers. ($<n_{/10000}$ -HCl)
Vom Mol.-Gew. der Mono- zu dem der Dikieselsäure	$\frac{1}{2}$ Tag	1 Tag	$2\frac{1}{2}$ Tage	1 Stde.
Vom Mol.-Gew. der Di- zu dem der Tetrakieselsäure	2 Tage	3 Tage	$2\frac{1}{2}$ „	$1\frac{1}{2}$ Stdn.

²⁾ Nur für Vers. 3 der Tab. 2 diente eine Lösung, die erst nach 2 Stdn. von der anfänglichen Acidität ($n_{/70}$) auf geringere, nämlich $n_{/625}$ -HCl-Gehalt, gebracht worden war. Diese Lösung zeigte abweichenden Kondensationsverlauf. Die Vorgeschichte eines Kieselsäure-Präparats ist von großem Einfluß auf sein Verhalten. Ähnliche strukturchemische Veränderungen, wie sie für Dikieselsäure wahrscheinlich gemacht werden, können auch schon bei dem Anfangsglied, andererseits auch bei den höheren Gliedern der Reihe eintreten.

Über den Kondensationsverlauf bei verschiedenen Aciditäten geben die Bestimmungen in 5 Beispielen genaueren Aufschluß; die Tab. 2 (S. 203I) führt die gefundenen Molekulargewichte an, die Figur (S. 2030) stellt die Abhängigkeit der Gefrierpunkts-Erniedrigung von der Versuchsdauer dar. Die Kurve von Vers. 4 zeigt eine Art von Einbuchtung, nämlich die Andeutung einer Stufe nahe dem Molekulargewicht 120. Die Bestätigung der Dikieselsäure als Zwischenglied der Kondensation ist ein Ergebnis, das aus der Kurve dieses Versuchs abgelesen werden kann. Man erkennt hier ferner, daß eine Teilstrecke bei $M > 120$ mit größerer Geschwindigkeit durchlaufen wird als die Strecke zwischen $M = 100$ und 120. Noch in anderen Beispielen ist diese Erscheinung angedeutet, Erhöhung der Kondensationsgeschwindigkeit bei abnehmender molekularer Konzentration. Wenn aber Dikieselsäure sich rascher kondensiert als sie entsteht, dann ist ein Reaktionsverlauf, wie ihn die Kurve von Vers. 4 darstellt, nicht möglich. Die Kurvenabschnitte der Reaktionen Monokieselsäure \rightarrow Dikieselsäure und Dikieselsäure \rightarrow Tetraokieselsäure können dann nicht einen Knickpunkt oder eine Stufe in der Nähe von $M = 120$ ergeben. Die Erklärung für den beobachteten Verlauf der Kondensation wird wohl darin zu suchen sein, daß zwischen der Bildung der Dikieselsäure und ihrer Kondensation eine Umwandlung der Dikieselsäure liegt, die ohne Änderung des Molekulargewichts verläuft, also eine strukturchemische Änderung. Die Möglichkeit einer solchen drücken die folgenden Konstitutionsformeln von Dikieselsäure aus:



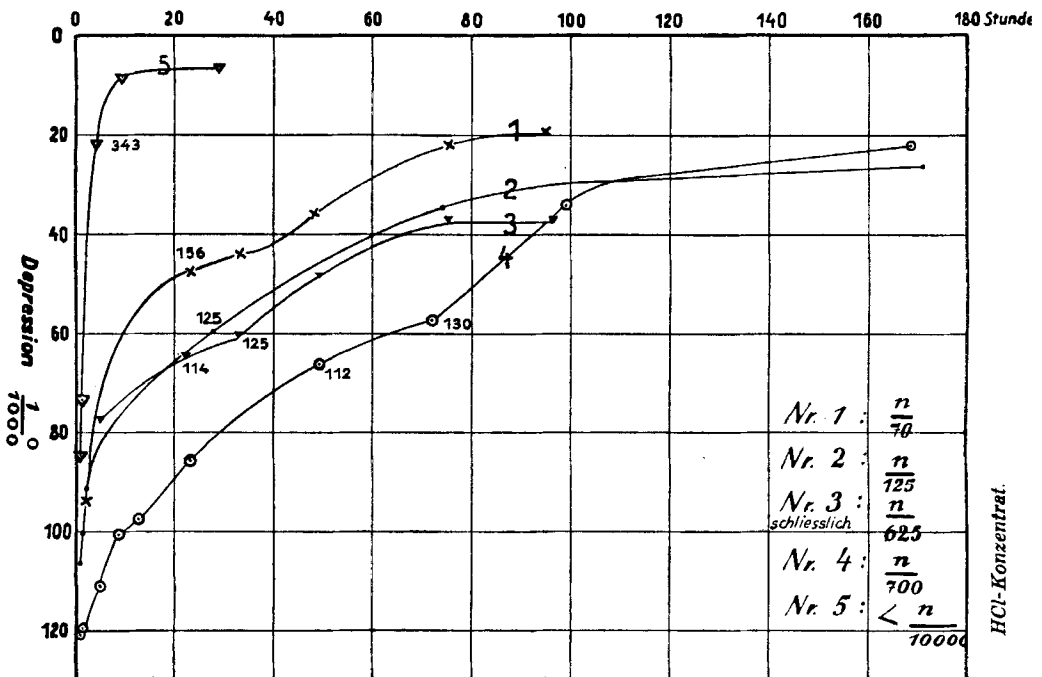
Die angenommene Umwandlung der Orthodikieselsäure in eine zweite, wasser-ärmere Dikieselsäure kann natürlich schon im Abschnitt zwischen $M = 60$ und 120 beginnen. Und wenn auch die danach eintretende Beschleunigung der Kondensation darauf hindeutet, daß die erste Dikieselsäure sich langsamer kondensiert, so kann doch ihre Kondensation die Bildung und die überwiegende Kondensation der zweiten Dikieselsäure begleiten.

Auch bei Berücksichtigung der für die verschiedenen Kieselsäuren ungleichen Abhängigkeit der Kondensation vom p_H ist es merkwürdig, daß Dikieselsäure sich unter Umständen rascher kondensiert (bei gleicher molarer Konzentration) als Monokieselsäure. Diese Erscheinung läßt sich ebenfalls mit der Annahme erklären, daß die sich kondensierende Dikieselsäure eine andersartige Konstitution besitzt als die zuerst entstandene Di-säure und mithin eine andere als Monokieselsäure. Die Verhältnisse in den Kieselsäure-Lösungen im Verlauf der Kondensation sind eben kompliziert, desto mehr, je weiter die Kondensation vorangeschritten; sie sind den Erscheinungen ähnlich, die wir an den Metallhydroxyd-Gelen untersucht und zu erklären begonnen haben; nur fehlt natürlich bei den Aluminiumhydroxyden und ähnlichen Gelen die Möglichkeit der Molekulargewichts-Bestimmung.

Wie der Kondensationsverlauf im einzelnen, so dürfte im allgemeinen die p_H -Abhängigkeit des Verhaltens der molekular gelösten Kieselsäuren auf Konstitutionsänderungen beruhen. Die Veränderungen können in Verschiedenheiten der Hydratbildung bestehen, und sie können in feinen Änderungen der Affinitätsfelder beruhen, wofür natürlich unsere Strukturformeln keinen Ausdruck zu geben vermögen. Auch bei den Hydroxyden des Aluminiums, des Zinns und anderer Metalle wurden in den vorangegangenen Abhandlungen dieser Reihe verschiedene Stufen der Hydratisierung beobachtet; auch ist beim einfachsten Aluminiumhydroxyd das Auftreten strukturisomerer Formen wahrscheinlich geworden.

Während bis vor kurzem, wie es z. B. H. Le Chatelier³⁾ aussprach, als „einzige wahrscheinliche Hypothese“ galt, „daß die Kieselsäure keine Hydrate zu bilden vermag, sondern nur in wasser-freier Form existiert“, ist nun bei den Kieselsäure-Hydraten, den wahren Kieselsäuren; wie bei den davon abzuleitenden natürlichen Silicaten eine große Mannigfaltigkeit von Zuständen zutage getreten.

Gefrierpunkts-Erniedrigungen alternder Kieselsäure-Lösungen von verschiedenen p_H .



(Die auf die HCl-Gehalte entfallenden Depressionen sind von den beobachteten Werten abgezogen, und diese sind auf gleiche SiO_2 -Gehalte umgerechnet, nämlich auf 40 mg in 10 ccm, d. i. auf den Mittelwert der in den verschiedenen Versuchen gegebenen Konzentrationen.)

³⁾ „Kieselsäure und Silicate“, übersetzt von H. Finkelstein, Leipzig 1920, S. 59.

Tabelle 2.

Ansteigen der Molekulargewichte in Kieselsäure-Lösungen von verschiedenen pH.

		Kieselsäure-Lösungen				
		Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5
		Gehalt an SiO ₂ (mg) in 10.0 ccm:				
		42.0	47.7	36.2	41.1	36.9
		Salzsäure-Gehalt:				
		$n/_{70}$	$n/_{125}$	bei der $n/_{70}$	$n/_{700}$	$< n/_{10000}$
		Darst.				
		dann ca. $n/_{625}$				
		wirkliches pH:				
Zeit	2.3	2.6			3.4	ca. 5.3
$\frac{1}{2}$ Stdn.					62	88
$\frac{3}{4}$ „						101
1 „		70			62	
$1\frac{1}{2}$ „		74				
2 „	79	82				
$4-4\frac{1}{2}$ „			95		67	343
$8\frac{1}{2}-9$ „					74	860
$12\frac{1}{2}$ „					77	
$22-23$ „	156		114		87	
$28-29$ „		125				1140
33 „	170		125			
2 Tage	206		153		112	
3 „	340	217	198		130	
4 „	391		198		218 ⁴⁾	
7 „		287			332	
36 „	710		750			
44 „		740				

Zur Darstellung der Monokieselsäure.

Es bedarf großer Vorsicht und Übung, um den engen Bereich optimaler Acidität ($n/_{500}-n/_{1000}$) bei der Hydrolyse des Siliciumchlorids durch Wasser und Silberoxyd einzustellen. Wendet man nur das Oxyd aus der berechneten Menge Silbernitrat an, so beansprucht die Entfernung der letzten Anteile Salzsäure zu lange Zeit. Bei Überschuß von Silberoxyd besteht die Gefahr, daß das Gebiet von pH = 5 und sogar der Neutralpunkt erreicht und darüber hinaus etwas Silber durch die Kieselsäure gebunden wird. Schon das Rühren bei Anwendung von überschüssigem Oxyd hat viel Einfluß; man muß früh genug und rasch damit aufhören (einige Sekunden zu lang, und das Präparat ist verdorben) und dann, da das sich absetzende oxyd-haltige Chlorsilber der Flüssigkeit weiter Chlorwasserstoff entzieht, rasch dekantieren. Das Absaugen vom Silberschlamm erfordert bei dem niedrigsten zulässigen Salzsäure-Gehalt mehr Zeit als bei etwas höherer Acidität.

Versuche der Stabilisierung.

Die Kondensation der Kieselsäure läßt sich durch Zusatz kleiner Mengen von Äthylenglykol, Glycerin und anderen Polyhydroxyverbindungen, ferner von Gelatine, wenn auch nicht verhindern, so doch

⁴⁾ Diese Bestimmung und die folgende wurden mit einer dem Vorratskolben entnommenen neuen Füllung des Gefriergefäßes ausgeführt, während sonst immer eine und dieselbe Probe im Gefriergefäß verblieb und für die ganze Reihe von Messungen diente.

verzögern. Die Stabilisatoren üben schon in 0.25-proz. Lösung deutliche Wirkung aus. Äthylalkohol ist hingegen wirkungslos. Die Tabelle 3 verzeichnet das in den stabilisator-haltigen Lösungen und in Parallelversuchen mit reiner Kieselsäure beobachtete Ansteigen des Gefrierpunktes.

Tabelle 3.

Verzögerung der Kondensation von Kieselsäure durch Zusätze.

Vers.	Kieselsäure-Lsg. Geh. an		Stabilisator	Versuchsdauer	Ansteigen des Gefrierpunkts in °		
	SiO ₂ in 100 ccm	Acidität					
1.	0.473	<i>n</i> ₁₀₀ -HCl	—	4 Tage			0.091
	0.473	„	0.25 % Gelatine	4 „			0.070
	0.473	„	0.25 % Stärke	4 „			0.073
2.	0.459	<i>n</i> ₂₀₀ -HCl	—	11 Tage			0.095
	0.459	„	0.25 % Glycerin	11 „			0.075
	0.459	„	0.25 % Mannit	11 „			0.078
3.	0.477	<i>n</i> ₁₂₅ -HCl	—	28 Std. 9 Tage	45 Tage	0.056	0.114 0.115
	0.477	„	1 % Glycerin	28 „ 9 „	45 „	0.040	0.087 0.098
	0.477	„	1 % Glykol	28 „ 9 „	45 „	0.037	0.082 0.091
				Std. Std. Std.			
4.	0.420	<i>n</i> ₇₀ -HCl	—	23—26	48—49	95—96	0.049 0.061 0.079
	0.420	„	5 % Äthylalkohol	23—26	48—49	95—96	0.043 0.064 0.078
	0.420	„	5 % Glycerin	23—26	48—49	95—96	0.033 0.044 0.050

Reaktion mit Eiweiß.

Nach F. Mylius und E. Groschuff⁵⁾ gibt es Kieselsäure-Lösungen, die mit Eiweiß-Lösung klar bleiben (α) und solche (β), die gleich komplexen Säuren von hohen Molekulargewichten Eiweiß fällen. Die aus Monokieselsäure allmählich entstehenden Oligo- und Polykieselsäuren suchten wir gemäß ihrem Verhalten gegen dieses Reagens, frische, klarfiltrierte, 2-proz. Eialbumin-Lösung, zu unterscheiden. Die Lösungen sollen mindestens 0.4—0.5 % SiO₂ enthalten; wenig Eiweiß wird zu viel Kieselsäure-Lösung hinzugefügt. Säure-Gehalt der Lösung von mehr als *n*₁₀₀ ist störend; die Fällung kann dadurch verhindert werden. Es ist daher nötig, zunächst bis zum Umschlag von Methylorange zu neutralisieren und dann rasch die Beobachtung anzustellen. Wenn aber das Molekulargewicht der Kieselsäure schon stark angestiegen ist, kann eben beim Neutralisieren eine Beschleunigung der Kondensation eintreten. So gut sich die Reaktion zur Unterscheidung von Anfangs- und Endgliedern der Kieselsäuren-Reihe eignet, ist sie doch unsicher und schwierig auszuführen, um in verd. Lösungen der Kieselsäuren von mittleren Molekulargewichten das erste Auftreten der eiweiß-fällenden Hydrosole, also eine kleine Beimischung derselben, zu erkennen.

Bei den gleichlaufend mit unseren kryoskopischen Bestimmungen an alternden Kieselsäuren ausgeführten Proben zeigte es sich, daß das Eintreten der Eiweiß-Fällung beim Steigen des Gefrierpunktes einer Kieselsäure-Lösung nicht an eine bestimmte Grenze gebunden ist. Im allgemeinen gaben die Lösungen entspr. *M* = 200—300 und noch darüber hinaus bis zur Stufe der

⁵⁾ B. 39, 116 [1906].

Hexokieselsäure gar keine Trübung mit Eiweiß. Im Vers. 2 der Tab. 2 (n_{125}^{HCl}) zeigte die Lösung bei $M = 287$ noch nicht die mindeste Trübung bei der Probe, in Vers. 1 (n_{170}^{HCl}) noch bei $M = 391$ nach vorangegangenem Neutralisieren keine merkliche Trübung. Hingegen war die Eiweiß-Reaktion in Vers. 3 schon bei $M = 198$ entschieden positiv. Daraus geht hervor, daß in manchen Fällen die Kondensation schon zum Teil zu Polykieselsäure führt, während die überwiegende Menge noch in Form niederer Kieselsäure molekular gelöst ist.

Zur Frage der Flüchtigkeit von Kieselsäure⁶⁾.

Der Frage der Flüchtigkeit von Kieselsäure bei der Destillation mit Wasserdampf unter niedrigem Druck haben wir seit unserer ersten Mitteilung viele Versuche gewidmet. Es war ja diese Frage, und es waren einige beobachtete und doch zweifelhafte Anzeichen der Verflüchtigung, die uns zur Auffindung der Monokieselsäure geführt haben. Die Versuchsanordnung der Vakuum-Destillation von Kieselsäure-Lösungen wurde in vielen Beziehungen verbessert. Zu heftiges Stoßen und Spritzen der Flüssigkeit ließ sich am besten durch das schon bekannte Verfahren der Mikro-elektrolyse zwischen eingeschmolzenen, 2 mm von einander entfernten Platindraht-Enden verhüten. Es zeigte sich in einer Anzahl von Versuchen bei Zusatz von Fluorescein (10 mg) zur destillierenden Flüssigkeit, daß die Destillate, nach Versetzen mit Ammoniak mittels der Analysenlampe von Heraeus geprüft, gänzlich frei von Farbstoff waren. Nur wenn man die Flüssigkeit weiter als auf etwa 50 ccm eindampfte, war die Gefahr des Überspritzens nicht ausgeschlossen. Um auch bei raschestem Abdampfen der Kieselsäure-Lösungen Überhitzung an der Glaswand und stellenweises Eintrocknen an ihr zu verhüten und Überspritzen gänzlich auszuschließen, ersetzten wir die übliche Einrichtung durch einen von H. Kraut, K. Lobinger und F. Pollitzer für diesen Zweck konstruierten Strömungs-Destillationsapparat, dessen Beschreibung sich auf S. 1939 ff. dieses Heftes befindet. Dieser Apparat läßt die Flüssigkeit dauernd derart zirkulieren, daß die erwärmte Wand gleichmäßig in raschem Strom gespült wird. Unter Anwendung eines Ölpumpen-Aggregates und bei Kühlung der Vorlagen mit flüssiger Luft destillierte etwa 1 l in der Stunde bei 11° Innentemperatur.

Die wichtigste Änderung gegen unsere früheren, günstigstenfalls mit Dikeselsäure ausgeführten Versuche war die Anwendung von wahren Monokieselsäure-Lösungen und ihre Destillation bei einem für die Beständigkeit günstigen p_{H} . Diese Versuche haben zu einem negativen Ergebnis geführt. Es ist uns unter den günstigsten Bedingungen nicht gelungen, die übergehende Menge von Kieselsäure — Spuren — zu steigern, was wir erwartet hatten. Allerdings scheint es uns auch nicht zu gelingen, die Destillation ohne Übergehen minimaler Mengen Kieselsäure auszuführen. Unter den neuen Bedingungen betrogen aber die im Destillat durch Eindampfen und Verflüchtigung mit Flußsäure nachgewiesenen Mengen von Kieselsäure weniger als in den früheren Versuchen, nämlich nie mehr als einige Zehntel Milligramm. Wieder, trotzdem es sich nur um diese Spuren handelte, waren Gelflöckchen beim Auftauchen der Destillate an der Glaswand zu beobachten.

Bei einem vergleichenden Versuch mit Borsäure war hingegen unser Ergebnis glatt negativ. Aus 0.4-proz. Lösung (400 ccm) destillierte beim Eindampfen bis auf 70 ccm bei 11° keine Spur von Borsäure über, während nach den Angaben von P. Tschijewski⁷⁾ die Borsäure schon bei 15–17°

⁶⁾ vergl. IX. Mitt., B. 58, 2462 [1925], u. zw. S. 2466, und XI. Mitt., B. 61, 2280 [1928], u. zw. S. 2289.

⁷⁾ Arch. Sciences physiques nat. Genève [III] 12, 120 [1884].

beträchtlich flüchtig sein sollte. Unser Befund entspricht den Angaben von R. Anschütz und K. Riepenkröger⁸⁾, deren Untersuchung die sehr verbreitete Meinung von der Flüchtigkeit der Orthoborsäure widerlegt hat.

Es ist also nicht möglich gewesen, Verflüchtigung von Monokieselsäure mit Wasserdampf bei niederer Temperatur festzustellen. Die Frage eröffnet sich, ob nicht einer wasser-ärmeren Kieselsäure, deren Bildung von gewissen Aciditätsverhältnissen abhängt, die Flüchtigkeit zuzuschreiben ist, die wir beobachtet, aber nicht genügend reproduzierbar gemacht haben. Ist ebenso wie bei Borsäure eine niedere Stufe der Hydratation das Entscheidende, dann mußten unsere letzten Verbesserungen an den Kieselsäure-Lösungen uns von der gesuchten Erscheinung immer weiter entfernen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Förderung unserer Arbeit.

321. W. Swietoslawski:

Zur Aufklärung der Stereoisomerie der Diazoverbindungen.

(Eine Erwiderung an Hrn. A. Hantzsch.)

(Eingegangen am 18. Juni 1929.)

Vor einiger Zeit hat Hr. A. Hantzsch einige kritische Bemerkungen veröffentlicht¹⁾, die meine in den Jahren 1908—1917 ausgeführten thermochemischen Messungen berühren. Auf diese Bemerkungen muß ich vor allem aus dem Grunde eingehen, weil Hr. A. Hantzsch, wie auch andere Verfasser, die meine Untersuchungen über die Thermochemie der Diazoverbindungen zitieren, meine 1917 in russischer Sprache erschienene Monographie²⁾ weder kennen, noch zitieren, obgleich dieselbe die einzige Publikation ist, welche das gesamte, von mir gesammelte Versuchsmaterial über die Chemie und Thermochemie der Diazoverbindungen und Oxime, sowie die sich daraus ergebenden theoretischen Schlüsse enthält. Dieses Versuchsmaterial umfaßt die Ergebnisse von 640 Messungen, von denen ich über 500 persönlich ausgeführt habe.

Die Kriegszeit und die von mir später auf anderen Gebieten der physikalischen Chemie vorgenommenen Untersuchungen haben mich verhindert, die erwähnten thermochemischen Forschungen in einer weiteren Kreisen leichter zugänglichen Sprache zu veröffentlichen. Um jedoch den Fachgenossen einen, wenn auch nur teilweisen, Einblick in das Versuchsmaterial und die allgemeinen Ergebnisse zu ermöglichen, habe ich im Jahre 1924 eine Abhandlung³⁾ im Bull. intern. de l'Academie polonaise erscheinen lassen. Diese wird auch in der betreffenden Literatur zitiert. Manches aus dieser Abhandlung wurde auch in die Monographie: „Thermochemie — Arbeitsmethoden und Analyse der thermochemischen Daten, insbesondere auf dem Gebiete der organischen Verbindungen“ aufgenommen⁴⁾, die als

⁸⁾ B. 58, 1734 [1925].

¹⁾ A. Hantzsch, B. 62, 1235—1241 [1929].

²⁾ W. Swietoslawski, „Diazoverbindungen“, „Annalen der Ledentzow-Gesellschaft für Entwicklung des Experimentalunterrichts und seiner techn. Anwendung“, Suppl. VII, 1—320 [1917].

³⁾ W. Swietoslawski, Bull. Acad. Polon. (A), 1924, 369—388.

⁴⁾ §§ 51, 52, 119—126.