

**259. Heinrich Kraut: Über eine einfache Darstellung der Monokieselsäure und über den Verlauf ihrer Kondensation (XIV. Mitteil. über Hydrate und Hydrogele von R. Willstätter und H. Kraut).**

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Arbeits-Physiologie Dortmund—Münster.]

(Eingegangen am 27. April 1931.)

Zur Darstellung der Monokieselsäure haben wir Siliciumtetrachlorid mit Wasser hydrolysiert und während der Hydrolyse von der entstehenden Salzsäure so viel an Silberoxyd gebunden, daß der kleine verbleibende Salzsäure-Rest die für die Beständigkeit der Monokieselsäure notwendige, schwach saure Reaktion verursachte<sup>1)</sup>. Das Gelingen des Versuches ist von einigen schwer zu handhabenden Bedingungen abhängig; es ist notwendig, die Hydrolyse sehr vorsichtig zu leiten, indem man nach E. Ebler und M. Fellner<sup>2)</sup> Siliciumtetrachlorid-Dampf mit einem Stickstoff-Strom in Wasser einbläst, und man muß die Menge Silberoxyd, die zur Bindung der Salzsäure nötig ist, in jedem Versuch durch wiederholte Proben neu ermitteln. Jeder Mangel und jeder Überschuß an Salzsäure bringt die zuerst entstehende Monokieselsäure in ein für ihre Beständigkeit ungünstiges  $p_H$ -Gebiet.

Derartige Lösungen enthalten außer einer Spur Salzsäure ( $n/500 - n/1000$ ) nur Monokieselsäure. Wenn man darauf verzichtet, die Monokieselsäure von den bei ihrer Bildung entstehenden Nebenprodukten zu trennen, läßt sich das Verfahren ihrer Darstellung sehr vereinfachen und beschleunigen. Man braucht nur zur Einstellung der optimalen Acidität statt der sehr kleinen Mengen Salzsäure die schwächeren organischen Säuren zu verwenden, von denen zumal im Gemisch mit ihren Salzen selbst sehr viel größere Überschüsse nur geringe  $p_H$ -Änderungen verursachen (s. die Tabelle).

Dabei ist es nicht notwendig und auch nicht zweckmäßig, von Siliciumtetrachlorid auszugehen. Wenn man Siliciumtetrachlorid in eine Lösung von soviel Natriumacetat einträgt, daß nach dem Vermischen die optimale Acidität herrscht, so entsteht Monokieselsäure. Die schonende Methode des Eintragens nach Ebler und Fellner ist aber hier nicht anwendbar, weil die zuerst gebildeten Anteile der Kieselsäure sonst in das ungünstige  $p_H$ -Gebiet des alkalisch reagierenden Natriumacetats gerieten. So wird bei der raschen Hydrolyse des Siliciumtetrachlorids wohl durch lokale Überhitzung schon ein gewisser Teil von Kieselsäure-Sol gebildet, so daß die Lösungen stark getrübt sind. Dagegen haben F. Mylius und E. Groschuff<sup>3)</sup> bei ihren ersten Darstellungen von niedrig molekularer Kieselsäure aus Natriumsilicat und Salzsäure klare Lösungen erhalten; dasselbe ist nach unseren Versuchen bei der Verwendung von organischen Säuren oder von Gemischen organischer Säuren und Mineralsäuren der Fall.

Bei allen Darstellungen mit dem Gemisch von Salzsäure und Essigsäure haben wir auf 1 Mol. Natriumsilicat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ ; purum, Merck) 1.8 Mol. Salzsäure angewandt und die gewünschte Acidität der Lösungen durch Variation der Essigsäure-Menge eingestellt. Das Gemisch von 1.8 Mol. Salzsäure und 2 Mol. Essigsäure auf 1 Mol. Natriumsilicat gab ein  $p_H$  von 3.2, 3 Mol. Essigsäure dagegen 2.5.

<sup>1)</sup> XI. Mitteil.: B. 61, 2280 [1928]; XII. Mitteil.: B. 62, 2027 [1929].<sup>2)</sup> B. 44, 1915 [1911].<sup>3)</sup> B. 39, 116 [1906].

Das Beständigkeits-Gebiet der Monokieselsäure läßt sich bei dieser Versuchsanordnung durch die Möglichkeit einer exakten  $p_H$ -Einstellung enger umgrenzen als bei der Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid in Gegenwart von Silberoxyd. Nur zwischen  $p_H$  3.0 und 3.3 entsteht Monokieselsäure von genügender Haltbarkeit, um sie im Verlauf einer Molekulargewichts-Bestimmung durch die Gefrierpunkts-Depression zu erfassen (gef. Mol.-Gew. 60.2 bis 63.2; ber. 60.0). Bei  $p_H$  3.20 ist sie während mehrerer Tage fast unverändert haltbar (s. Figur 1). Offenbar bestehen kleine Unterschiede im  $p_H$ -Optimum der Beständigkeit von Monokieselsäure zwischen den neuen alkalisalz-haltigen Lösungen und den elektrolyt-armen Lösungen, die wir in unseren früheren Versuchen aus Siliciumtetrachlorid und Silberoxyd erhalten haben. Ein nach diesem Verfahren dargestelltes Präparat mit dem Molekulargewicht von 62 ist nämlich bei  $p_H$  3.4 entstanden. Vielleicht ist aber auch das  $p_H$ -Optimum hier breiter als bei Elektrolyt-Gegenwart.

Tabelle. Darstellung niedrig molekularer Kieselsäure aus Natriumsilicat.

Nr.	Angewandte Säuren	$p_H$ nach dem Vermischen	Molekulargewicht
1	Salzsäure + Essigsäure	1.51	89
2	„ „	2.48	120
3	„ „	2.82	118
4	„ „	3.15	63.7
5	„ „	3.16	62.4
6	„ „	3.20	62
7	„ „	3.20	60.2
8	„ „	3.21	63.2
9	„ „	3.32	103
10	„ „	3.53	128
11	„ „	4.28	162
12	Salzsäure + Citronensäure	2.56	160
13	Citronensäure	3.05	60.6
14	„	3.10	83
15	„	3.12	91
16	Weinsäure	2.77	195
17	„	3.02	179
18	„	3.12	177
19	Oxalsäure	2.25	175
20	„	3.02	119
21	Ameisensäure	3.28	141

Man löst 4.1 g  $Na_2SiO_3$  (durch Analyse des wasser-haltigen Präparates bestimmt) in 200 ccm eisgekühltem Wasser, enthaltend 2.2 g HCl und die gewünschte Menge Essigsäure, und hält bis zum Beginn der Gefrierpunkts-Bestimmung auf 0°. Die entstehende Lösung ist 1-proz. an  $SiO_2$ . Um den auf Kieselsäure entfallenden Anteil an der Depression zu bestimmen, wurde

ein Teil der Lösungen in ein Glasrohr eingeschmolzen und mehrere Stunden auf  $105^{\circ}$  erwärmt. Die gesamte Kieselsäure hatte sich danach als Gel ausgeschieden. Die Differenz zwischen dieser neuen und der ersten Gefrierpunkts-Bestimmung entspricht dem Molekulargewicht der ursprünglich vorhandenen, gelösten Kieselsäure (berechnet auf  $\text{SiO}_2$ ).

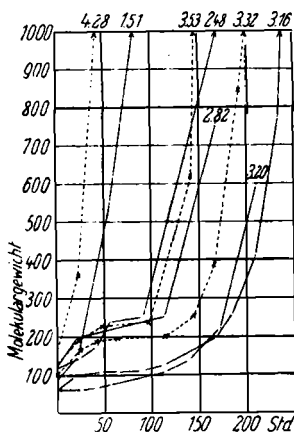
Es scheinen gewisse Einflüsse auf die Kondensation der Kieselsäure von der Natur der zur Darstellung verwendeten organischen Säuren auszugehen. Während Citronensäure bei demselben  $p_{\text{H}}$  ungefähr dieselben Molekulargewichte der Kieselsäure liefert, wie das Gemisch von Essigsäure und Salzsäure, gelangt man selbst bei optimalem  $p_{\text{H}}$  mit Ameisensäure noch nicht zur Dikieselsäure (gef. Mol.-Gew. 140) und mit Oxalsäure und Weinsäure bestenfalls zu einer Trikieselsäure (gef. Mol.-Gew. zwischen 175 und 190, ber. für Trikieselsäure 180).

Man erhält übrigens bei demselben  $p_{\text{H}}$  identische Molekulargewichte der Kieselsäure, ob man von Siliciumtetrachlorid und Natriumacetat oder von Natriumsilicat, Essigsäure und Salzsäure ausgeht. Beim Vermischen von 1 Mol.  $\text{SiCl}_4$  mit 4 Mol. Natriumacetat erhielten wir ein  $p_{\text{H}}$  von 2.6 und ein Molekulargewicht von 103, mit 10% mehr Natriumacetat  $p_{\text{H}}$  3.2 und ein Molekulargewicht von 60.7, während Natriumsilicat mit Essigsäure und Salzsäure bei  $p_{\text{H}}$  2.5 ein Molekulargewicht von 120, bei  $p_{\text{H}}$  3.2 von 60.2 lieferte. In diesen Gemischen ist bei  $p_{\text{H}}$  3.2 die Beständigkeit der niedrigmolekularen Kieselsäuren so groß, daß aus Natriumsilicat selbst eine 10-proz. Kieselsäure-Lösung noch ein Molekulargewicht von 180 ergab. Am anderen Morgen war sie allerdings vollständig gelatiniert.

Wie die Beständigkeit der Monokieselsäure in erstaunlich engen Grenzen von der Wasserstoff-ionen-Konzentration abhängt, so wird auch der Übergang in höher molekulare Kieselsäure vom  $p_{\text{H}}$  wesentlich beeinflusst. Figur 1 stellt den Kondensationsverlauf bei verschiedenem  $p_{\text{H}}$  dar, wobei als Abszissen die Zeit in Stunden, als Ordinaten die Molekulargewichte der Kieselsäuren aufgetragen wurden. Die den Lösungen mit  $p_{\text{H}}$  zwischen 1.5 und 3.2 entsprechenden Kurven sind ausgezogen, die über 3.2 sind gestrichelt. Je näher sich von beiden Seiten her die Wasserstoff-ionen-Konzentration dem Wert von  $p_{\text{H}}$  3.2 nähert, desto langsamer verläuft die Molekulargewichts-Zunahme. Bei  $p_{\text{H}}$  3.2 dauerte es 5 Tage, bis sich das Molekulargewicht verdoppelt hatte, während bei  $p_{\text{H}}$  2.8 und 3.3 in einem Tag schon die Trikieselsäure-Stufe überschritten wurde.

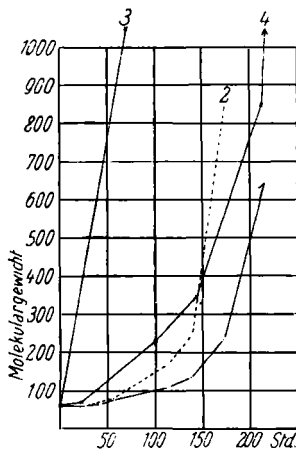
Die Zunahme der Molekulargewichte wird im Laufe der Zeit immer rascher. Wenn bei  $p_{\text{H}}$  3.2 in 5 Tagen erst die Stufe der Dikieselsäure erreicht ist, so gelangt man 3 Tage später schon zur Dekakieselsäure (Mol.-Gew. 600), und nach 2 weiteren Tagen ist die auf Kieselsäure entfallende Depression unmeßbar klein geworden. Es läßt sich beweisen, daß die Beschleunigung der Kondensation autokatalytisch durch die Anteile an höher kondensierter Kieselsäure erfolgt. Zur Hälfte einer Kieselsäure-Lösung von  $p_{\text{H}}$  3.2 setzten wir nach 2 Tagen 10% einer anderen Lösung zu, deren Molekulargewicht schon auf 1240 gestiegen war. In diesem Anteil (s. Figur 2, Kurve 2) verlief nun die Kondensation wesentlich rascher als in der unveränderten Hälfte (Kurve 1). Indessen spielt für die Beschleunigung der Kondensation noch ein anderer Prozeß eine Rolle, den wir auch bei den reinen, aus Siliciumtetrachlorid mit Silberoxyd dargestellten Kieselsäure-Lösungen beobachtet

haben<sup>4)</sup>. Während im stark sauren Gebiet bei  $p_H$  1.5 und in ganz schwach saurem bei  $p_H$  4.3 und auch beim  $p_H$ -Optimum von 3.2 die Kondensation durchweg beschleunigt ist (s. Figur 1), tritt in den dazwischen liegenden



Figur 1

Kondensationsverlauf der Kieselsäure bei verschiedenem  $p_H$ .



Figur 2

Katalytische Einflüsse auf die Kondensation bei  $p_H$  3.2.

- Kurve 1: ohne Zusatz im Glasgefäß,  
 „ 2: mit Zusatz einer gealterten Lösung,  
 „ 3 u. 4: in paraffinierten Gefäßen.

$p_H$ -Gebieten anfänglich eine Verzögerung der Kondensation auf, manchmal sogar nach dem ersten Anstieg ein völliger Stillstand der Molekulargewichte. Neben dem einfachen Austritt von Wasser aus 2 oder mehreren Kieselsäure-Molekülen vollzieht sich in den Lösungen offenbar noch eine andere chemische Veränderung der Kieselsäuren, die nicht von einer Molekulargewichts-Zunahme begleitet ist. Sie besteht vielleicht in einem innermolekularen Wasser-Austritt, der von Ortho- zu Metaformen der Kieselsäure führt. Man kann den Verlauf der Kondensation durch die Annahme erklären, daß diese Metaformen sich mit wesentlich größerer Geschwindigkeit kondensieren als die Orthoformen. Im stark und im ganz schwach sauren Gebiet würde dann die Umwandlung in die Metaformen so schnell eintreten, daß von ihr die Geschwindigkeit der Molekulargewichts-Zunahme nicht abhängt. Man müßte weiter annehmen, daß beim  $p_H$ -Optimum der Wasser-Austritt zwischen verschiedenen Orthokieselsäure-Molekülen gar nicht mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgt, sondern nur der sehr langsame innermolekulare Wasser-Austritt zur Metakieselsäure, welche sich dann mit steigender Geschwindigkeit zu den hochmolekularen Säuren kondensiert. In den dazwischen liegenden Gebieten würde die rasche Kondensation der sich erst bildenden Metaformen mit der viel langsameren Kondensation der Orthokieselsäure konkurrieren.

Neben dem Einfluß der Wasserstoff-ionen-Konzentration ist auch eine gewisse Katalyse durch das Material der Gefäßwand zu beobachten. In paraffinierten Gefäßen verlief, wie der Vergleich der Kurven 3 und 4 der

<sup>4)</sup> XII. Mittel.: B. 62, 2027 [1929], u. zw. S. 2030, Figur.

Figur 2 zeigt, die Molekulargewichts-Zunahme deutlich rascher als in Gefäßen aus gewöhnlichem Glas.

Frl. Else Schumann danke ich für die große Sorgfalt, mit der sie die Analysen und Molekulargewichts-Bestimmungen ausgeführt hat.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanke ich die Mittel zu dieser Untersuchung.

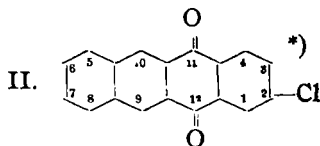
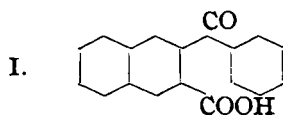
## 260. Hans Waldmann und Hermine Mathiowetz: Über einen neuen Aufbau in der *lin.* Benzanthrachinon-Reihe.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Deutsch. Universität Prag.]

(Eingegangen am 1. Mai 1931.)

Als erste Verbindung der *lin.* Benzanthrachinon-Reihe wurde von Roser<sup>1)</sup> das sog. Isoäthin-diphthalid beschrieben. Seine Konstitution als 1,4-Dioxy-2,3-benzanthrachinon erkannten Gabriel und Leupold<sup>2)</sup>. Die Bildung dieses Körpers erfolgt durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid und Bernsteinsäure mittels Alkaliacetaten und Umlagerung des entstandenen Äthin-diphthalids mit Kaliummethylat. Ein anderer Weg zum Aufbau dieser Reihe ist von Deichler und Weizmann<sup>3)</sup> besprochen worden. Sie kondensierten Phthalsäureanhydrid und seine Substitutionsprodukte mit  $\alpha$ -Naphthol mittels Borsäure zu *o*-[Oxy-naphthoyl]-benzoesäuren, die dann durch Erhitzen mit Schwefelsäure zum Chinon kondensiert werden. Diese Methoden haben jedoch nur eine beschränkte Anwendung finden können, da sie nur Oxy-derivate geben, und da auch zum Teil die Ausbeuten schlecht sind. Um auf diese Weise zum 2,3-Benzanthrachinon selbst zu gelangen, muß man erst das Mono- oder Dioxychinon zum 2,3-Benzanthracen reduzieren, das bei der Oxydation mit Chromsäure 2,3-Benzanthrachinon gibt. Dieses Verfahren ist recht umständlich und wenig ergiebig. Einfacher erhält man das Chinon durch Kondensation von 2,3-Naphthalin-dicarbonsäureanhydrid und Benzol mittels Aluminiumchlorids. Das war erst möglich geworden, nachdem der eine<sup>4)</sup> von uns eine bequeme Methode zur Darstellung der 2,3-Naphthalin-dicarbonsäure angegeben hatte. Ausgangsmaterial ist die technisch leicht zugängliche 2,3-Amino-naphthoesäure, die über die 2,3-Naphthalin-nitril-carbonsäure in die 2,3-Dicarbonsäure übergeführt wird. Die Ausbeute an reinem Anhydrid, berechnet auf das Ausgangsmaterial, beträgt ca. 50%. Für die rasche Darstellung der Dicarbonsäure eignet sich das im praktischen Teil nochmals angegebene abgekürzte Verfahren.

Bei der Kondensation von 2,3-Naphthalin-dicarbonsäureanhydrid mit Benzol entsteht die zu erwartende 2-Benzoyl-3-naphthoesäure (I).



<sup>1)</sup> B. 17, 2774 [1884].

<sup>2)</sup> B. 31, 1159 [1898].

<sup>3)</sup> B. 36, 719 [1903].

<sup>4)</sup> Waldmann, Journ. prakt. Chem. [2] 128, 150 [1930].

<sup>\*)</sup> Bezifferung nach Literatur-Register d. Organ. Chemie, Bd. III, S. (76) [1921].