

Benzal-benzoyl-di-*p*-bromphenyl-hydrotetrazon,
 $C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot N(C_6H_4Br) \cdot N(C_6H_4Br) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$,

aus Benzal-[*p*-brom-phenyl]-hydrazon und [*p*-Brom-benzol]-azobenzoyl. Dies Tetrazon fällt aus Aceton in kanariengelben Blättern nieder, die von den gebräuchlichen Solvenzien erheblich schwerer aufgenommen werden wie die beiden Monobromderivate und bei $120-121^\circ$ zu einem dunkelroten Öl sich verflüssigen.

$C_{26}H_{20}ON_4Br_2$. Ber. N 9.93. Gef. N 9.99.

Die beim Erwärmen in Benzol oder in Alkohol mit etwas Ammoniak resultierende Formazylverbindung, Dibrom-benzoyl-formazylbenzol, bildet schöne, granatrote Blätter, die bei 151° schmelzen. Auch die beiden Monobromtetrazone lassen sich leicht in die entsprechenden Formazylderivate umwandeln.

247. Robert Schwarz: Ammoniumsilicat.

(Eingegangen am 7. September 1916.)

Die Frage über die Existenz von Ammoniumsalzen der Kiesel säure taucht zum ersten Male in der Literatur im Jahre 1855 auf. Struckmann¹⁾ hielt Kiesel säurehydrat, das als Sol aus Wasserglas durch Ammoniumcarbonat koaguliert wurde und dabei kleine Mengen Ammoniak adsorbiert hatte, für Ammoniumsilicat, freilich ohne durch seine Analysenzahlen irgendeinen Beweis für eine einheitliche Verbindung erbringen zu können. Daher lehnt in einer Entgegnung J. Liebig²⁾ mit Recht die Schlußfolgerungen Struckmanns ab und erklärt, das Ammoniak sei lediglich an Kiesel säure adsorbiert. Erst im Jahr 1902 hat dann Jordis³⁾ die Frage der Existenz von Ammoniumsilicaten wieder angeschnitten und auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen zu lösen versucht. Er faßt seine Resultate folgendermaßen zusammen: Setzte man zu 20 ccm einer $2.5 \cdot 10^{-2}$ molaren Kiesel säure-Lösung kubikzentimeterweise eine $1.31 \cdot 10^{-4}$ molare Ammoniaklösung, so ergab der Zahlengang und die zugehörige Kurve bei dem Molverhältnis 1 und $2\text{NH}_3 : \text{SiO}_2$ deutliche, bei $3\text{NH}_3 : \text{SiO}_2$ ungewisse Änderungen, so daß über letzteres erst weitere Untersuchungen nötig sind.

Meines Wissens sind weitere Untersuchungen hierüber nicht erfolgt. Auch über die Löslichkeit von Kiesel säure in Ammoniak sind anscheinend noch keine quantitativen Versuche angestellt worden. Es erschien daher zweckmäßig, diese Verhältnisse eingehender zu verfolgen.

¹⁾ A. 94, 337.

²⁾ A. 94, 373.

³⁾ Z. El. Ch. 8, 683.

Löslichkeit von Kieselsäurehydrat in Ammoniak.

Die zu den Löslichkeitsbestimmungen benutzte Kieselsäure wurde durch Einleiten von Siliciumfluorid in Wasser hergestellt. Das Hydrat wurde abgesaugt, naß fein zerrieben und mehrere Stunden mit destilliertem Wasser gewaschen, dann in einer Platinschale 10 Stunden bei 150° getrocknet. Das pulverige Präparat wurde wiederum einige Stunden gewaschen und bei 110° getrocknet. Es enthielt dann 9.04% Wasser entsprechend dem Hydrat $3 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Löslichkeit in 3-normalem Ammoniak bei 18° .

In Stöpselflaschen, die zur Entfernung löslicher Anteile des Glases gut ausgedämpft waren, wurden stets etwa 0.12 g Kieselsäure mit 25 ccm 3-normalen Ammoniaks versetzt und nach kräftigem Durchschütteln bei 18° stehen gelassen. Nach Ablauf der gewollten Zeit wurde die Lösung in eine gewogene Platinschale filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde gebrüht und gewogen. In Tabelle 1 und in Figur 1 sind die gefundenen Daten wiedergegeben.

Tabelle 1.

Löslichkeit von Kieselsäurehydrat in 25 ccm 3-n. Ammoniak.

Angew. Menge	Gelöster Anteil	Stunden	%
0.1186	0.0144	4	12.1
0.1240	0.0278	18	22.4
0.1200	0.0338	40	28.2
0.1170	0.0371	66	31.7
0.1272	0.0530	144	41.7
0.1200	0.0522	288	43.5

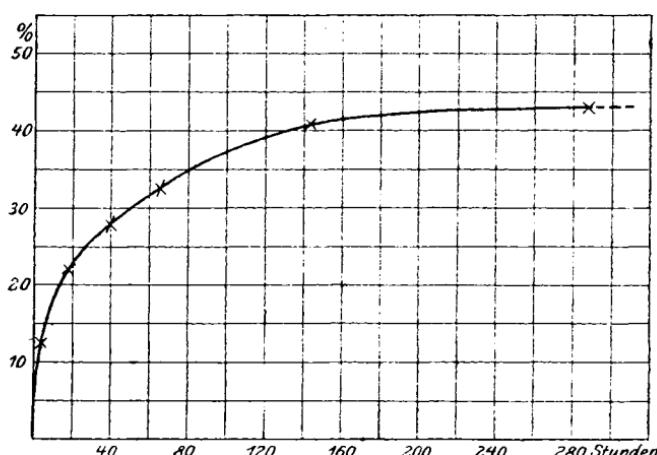


Fig. 1. Löslichkeit von Kieselsäurehydrat in 3-normal. Ammoniak.

Es ergibt sich daraus, daß bei den angewandten Konzentrationen nach etwa 200 Stunden ein Maximum der Löslichkeit erreicht wird. Die theoretisch mögliche Menge wird jedoch nicht gelöst, es stellt sich vielmehr zwischen Kieselsäure und Ammoniak ein Gleichgewicht ein derart, daß nur etwa $\frac{1}{50}$ der als Metasilicat aufzulösenden Säure in Lösung geht.

Für die analytische Chemie schien insbesondere die Frage der Löslichkeit bei höherer Temperatur von Interesse zu sein. Es wurden daher Versuche derart angestellt, daß eine bestimmte Menge Kiesel-säurehydrat in einer bedeckten Platiuschale mit jeweils 100 ccm einer 10-normalen und einer 2-normalen Ammoniaklösung eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Hierbei wurde für die konzentrierte Lösung die bemerkenswert hohe Zahl von 84,3 %, für das 2-n. Ammoniak 55,7 % löslicher Anteil gefunden. Der Grad der Löslichkeit hängt ebenso wie viele andere Reaktionen stark vom Wassergehalt und der Modifikation der Kieselsäure ab. Wurde nämlich eine schwach geglühte, wasserfreie amorphe Kieselsäure desselben Ursprungs in gleicher Weise eine Stunde lang der Einwirkung von 2-normalem Ammoniak ausgesetzt, so lösten sich anstatt 55,7 % nur 24,4 %. Schließlich wurde zum Vergleich der Löslichkeitsversuche bei 18° ein Versuch mit äußerst fein zermahlenem Quarz (Dören-trup) gemacht. Es zeigte sich, daß in 24 Stunden von 0,1336 g nur 0,0036 g = 2,7 % gelöst wurden, während beim Parallelversuch mit Kiesel-säurehydrat unter ähnlichen Bedingungen (vergl. Tabelle Nr. 2) 22,4 %, bezogen auf wasserfreie Kieselsäure 24,7 % in Lösung gingen. Ähnlich wie bei Flußsäure ist also auch beim Ammoniak die Umsetzungsfähigkeit des Quarzes gegenüber amorpher Kieselsäure verschwindend gering¹⁾.

Aus der festgestellten Löslichkeit der Kieselsäure in Ammoniumhydroxyd konnte nun nicht ohne weiteres auf die Bildung eines Ammoniumsilicates geschlossen werden. Namentlich die Beschaffenheit der in der Hitze erzielten Lösungen wies darauf hin, daß das Ammoniak möglicherweise lediglich eine kolloidisierende Wirkung auf die Kieselsäure ausgeübt hätte. Solche Lösungen besaßen nämlich eine intensive Opalescenz, sie hatten das typische Verhalten einer kolloidalen Kiesel-säurelösung, wogegen die in der Kälte erhaltenen völlig klar erschienenen. Freilich konnte jene kolloidale Lösung erst eine sekundäre Bildung sein, indem das primär gebildete Ammoniumsilicat in der Hitze infolge Hydrolyse in Ammoniak und Kieselsäure zerfiel, und diese nun kolloidal in Lösung blieb.

¹⁾ R. Schwarz, Z. a. Ch. 76, 422.

Da man von vornherein auf eine Isolierung des etwa gebildeten Silicats aus der Lösung infolge der Unbeständigkeit der Verbindung in festem Zustand verzichten mußte, blieb für die Beweisführung des Entstehens eines Ammoniumsilicates nur übrig, erstens durch Messen der Leitfähigkeit solcher Ammoniak-Kieselsäurelösungen direkt eine Bestätigung zu erlangen, zweitens durch Analogieschluß aus dem Entstehen von Silicaten mit beständigen Substitutionsprodukten, etwa $N(C_2H_5)_4$, die Existenz eines reinen Ammoniumsilicates wahrscheinlich zu machen.

Leitfähigkeit von Ammoniumhydroxyd, das Kieselsäure gelöst enthält.

Löst sich Kieselsäure in Ammoniumhydroxyd unter Salzbildung auf, so muß als Folgeerscheinung eine Steigerung der Leitfähigkeit der Ammoniaklösung auftreten. Tritt dagegen lediglich eine Kolloidierung der Kieselsäure durch das Ammoniak ein, so muß infolge des hemmenden Einflusses der kolloidalen Teilchen auf die Ionenbeweglichkeit eine Verminderung der Leitfähigkeit eintreten. Schließlich ist es möglich, daß die zunächst durch Salzbildung hervorgerufene Steigerung durch einen unmittelbar folgenden Zerfall des Salzes und durch Ausscheidung von kolloidaler Kieselsäure herabgemindert oder völlig aufgehoben wird. Wie die nachfolgenden Versuche zeigen, tritt eine Steigerung der Leitfähigkeit, somit also eine Silicatbildung, ein. Wie weit dieser Effekt durch eine Ausscheidung kolloidaler Kieselsäure herabgemindert wird, läßt sich in unserem Fall zunächst nicht berechnen.

Das für die vorliegende Untersuchung verwendete Material wurde in der auf Seite 2359 beschriebenen Weise hergestellt. Der Einwand, daß eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch adsorbierte Verunreinigungen der verwendeten Kieselsäure, vor allem also durch Flußsäure hervorgerufen sei, wird wohl am besten dadurch widerlegt, daß auch geglühte, sicher flußsäurefreie Kieselsäure nach Ablauf einer bestimmten Zeit (vergl. S. 2362), die gleiche Steigerung hervorruft.

In ein Widerstandsgefäß nach Kohlrausch wurden 25 ccm 2.964-n. Ammoniaks gebracht, die spezifische Leitfähigkeit bei 18° gemessen und darauf etwa 0,05 g Kieselsäure eingetragen. Der luftdichte Verschluß wurde nun bis zum Ende des Versuches nicht wieder geöffnet, um eine Adsorption von Kohlensäure aus der Luft zu verhüten. (In Parallelversuchen überzeugte ich mich, daß die Leitfähigkeit des Ammoniaks ohne Kieselsäure konstant blieb, also keine Zersetzung an den Platinelektroden und auch keine Carbonatbildung stattfand.)

In Tabelle 2 sind die Daten eines Versuches wiedergegeben und in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Tabelle 2.

Leitfähigkeit von 2.964-n. Ammoniak (25 ccm) + 0.05 g Kieselsäurehydrat.

t	Stunden	κ
18.0	0	0.00111
18.0	1.30	0.001132
18.0	6	0.001254
18.0	8	0.001332
18.0	23	0.001685
18.0	30	0.001784
18.0	95	0.002732
18.0	119	0.003039
18.0	150	0.003369
18.0	264	0.004504
18.0	311	0.004794
18.0	368	0.005074
18.0	455	0.005442

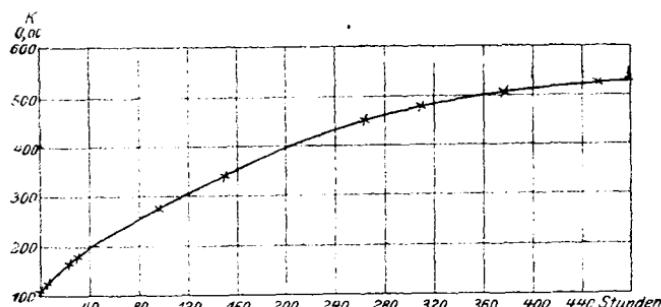


Fig. 2. Leitfähigkeit von 3-normal. Ammoniak + 0.05 g Kieselsäurehydrat.

Nach Ablauf von 455 Stunden waren noch einige wenige Flocken in der Lösung vorhanden. (Äußere Verhältnisse zwangen mich, diesen Dauerversuch abzubrechen.) Der Versuch zeigt, daß mit der Auflösung der Kieselsäure ein dauerndes Steigen der Leitfähigkeit des Ammoniaks Hand in Hand geht, sodaß damit also die Bildung eines Ammoniumsilicates erwiesen ist.

Einen interessanten Einblick in den Verlauf der Reaktion bietet uns die Kurve Fig. 3 aus Tabelle 3, die einen mit gechlüpter, wasserfreier Kieselsäure unternommenen Löslichkeitsversuch wiedergibt. Dieser Parallelversuch zeigt, daß wasserfreie Kieselsäure praktisch unlöslich ist, eine Erhöhung der Leitfähigkeit tritt in den ersten Stunden kaum auf. Sobald jedoch das Anhydrid in das Hydrat überzugehen beginnt, was auch äußerlich durch die zunehmende Auf-

schwemmung der Flocken zu erkennen ist, tritt Löslichkeit ein, und damit auch ein Anwachsen der Leitfähigkeit in dem der hydratischen Kieselsäure zukommenden Maße. Krystallisierte Kieselsäure, die in Ammoniak unlöslich ist (s. S. 2360), wird demnach eine Steigerung der Leitfähigkeit nicht hervorrufen. Dieser Versuch ist noch nicht ausgeführt.

Tabelle 3.

Leitfähigkeit von 2.964-n. Ammoniak (25 ccm) 0.05 g SiO₂.

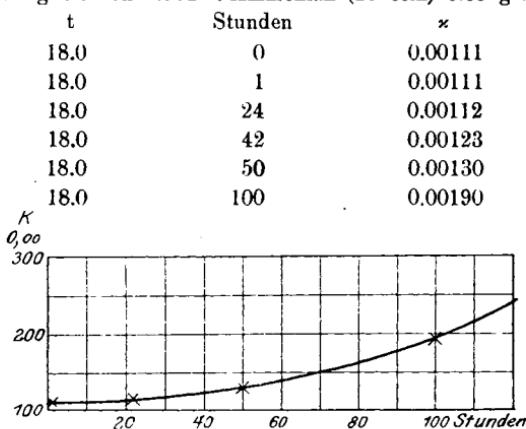


Fig. 3.

Tetraäthyl-ammoniumsilicat.

Auf eine Isolierung des in Lösung befindlichen Ammoniumsilikates war nicht zu hoffen. Anders mußte es sich mit den Salzen der nicht flüchtigen organischen Derivate des Ammoniumhydroxydes verhalten. Hier gelang es in der Tat, das Reaktionsprodukt zwischen Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd und Kieselsäure zu isolieren und zu analysieren, wobei es sich herausstellte, daß unter den angewandten Bedingungen das Metasilicat gebildet wird.

Als Ausgangsmaterialien wurde auf die oben beschriebene Methode hergestelltes Kieselsäurehydrat und 10-prozentige Tetraäthyl-ammoniumhydroxydlösung von Merck verwendet.

10 ccm solcher Lösung, entsprechend 1.47 g Base, werden in einem Bombenrohr mit überschüssiger Kieselsäure (0.4 g an Stelle der für Metasilicatbildung nötigen 0.302 g SiO₂) 12 Stunden auf 80° erhitzt. Die Lösung enthält dann noch einige ungelöste Flocken Kieselsäure. Wendet man ebensoviel oder weniger Kieselsäure als theoretisch erforderlich an, so löst sie sich restlos. Die Lösung wird vom Rückstand in eine Platinschale abfiltriert und über Phosphorpentoxyd im

Vakuumexsiccator stehen gelassen. Nach 5 Tagen erhält man ein schwerbewegliches Öl, das nach weiteren 48 Stunden zu einer festen weißen Masse erstarrt ist. Die Substanz ist amorph und stark hygroscopisch. Sie löst sich in Wasser und wässrigem Alkohol unzersetzt auf. In Äther-Alkohol löst sie sich leicht mit gelber Farbe auf. In Äther allein schmilzt die Verbindung beim Erwärmen zu einem gelben Öl, ohne jedoch in Lösung zu gehen. Beim Erwärmen über einer Flamme schmilzt die Substanz, worauf sofort unter lebhaftem Aufschäumen und starkem Triäthylamin-Geruch Zersetzung eintritt. Der stark geblühte Rückstand ist schneeweisse Kieselsäure.¹⁾

0,5518 g Sbst. ergaben nach der Verbrennung 0,0988 g SiO₂, = 17.91 %. Ber. für [N(C₂H₅)₄]₂SiO₃ 17.94 %.

Demnach liegt also das Tetraäthylammonium-metasilicat vor. Militärische Verhältnisse zwangen mich, diese Untersuchungen vorerst abzubrechen. Diese Mitteilung ist daher als eine vorläufige aufzufassen.

Freiburg i. B. Gr. Lichterfelde, August 1916.

248. E. Seel und C. Kelber: Das Molekulargewicht des Aloins und seiner Oxydationsprodukte.

(Eingegangen am 27. September 1916.)

Die sichere Feststellung der Formel und des Molekulargewichts des Aloins¹⁾, des krystallinischen Anteils der Aloe, ist schon häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Entgegen der allgemein herrschenden Ansicht, daß dem Aloin, insbesondere dem der Barbados-Aloe, die Formel C₁₆H₁₈O₇ und damit das Molekulargewicht 320 zukomme, hat Leger bei der Bestimmung des Molekulargewichts eines Derivates, des Pentaacetylchlorids, das Molekül des Aloins wesentlich größer, nämlich über 400 liegend, gefunden. Dieses Resultat steht im Einklang mit den anderen Versuchen Legers²⁾, dem es gelang, das Aloin durch Einwirkung von Salzsäure-haltigem Alkohol in einen Zucker und ein Anthrachinon-Derivat zu spalten; das Molekül des Aloins mußte demnach bedeutend größer als 320 sein.

Demgegenüber erhielt Aschan³⁾ bei der direkten Molekulargewichtsbestimmung des Aloins in siedendem Aceton Werte, die für

¹⁾ G. Pedersen, Inauguraldissertat., Bern 1898. C. r. 125, 185. Ar. 214, 496 und 501; 228, 120.

²⁾ C. r. 150, 983. C. 1910, I 2019. C. r. 150, 1695—1697. C. 1910, II 555. Ferner Leger, Bullet. des Sciences Pharmacologiques, 1904, Sur le dédoublement des aloines, p. 65; Leger, Journ. de Pharm. et de Chimie 1904, Sur le sucre des aloines, p. 145.

³⁾ Ar. 241, 346 [1903].