

Zinkstaub-Destillation.

Etliche Zentigramme des Chlorierungsproduktes wurden mit Zinkstaub verrieben, in ein Röhrchen gebracht und, ohne zu glühen, über leuchtender Flamme erhitzt. Es destilliert ein gelbliches Öl von chinolin-artigem Geruch. Es wird mit wenig Äther herausgespült und eine Lösung von Pikrinsäure in Äther hinzugefügt. Es scheidet sich sofort ein in Nadeln krystallisierendes Pikrat ab, welches nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol bei $202-203^{\circ}$ schmolz. Der Misch-Schmelzpunkt mit Chinolin-Pikrat vom Schmp. $202-203^{\circ}$ lag bei derselben Temperatur.

**201. Robert Schwarz und Hartmut Richter:
Zur Kenntnis der Kieselsäuren (III.).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 14. Februar 1927.)

Als die klassische Methode für den exakten Nachweis chemisch gebundenen Wassers ist die isothermale Entwässerungs-Methode anzusehen. Die an Kieselsäure-Gelen von van Bemmelen und Zsigmondy mit diesem Verfahren erzielten Resultate sind bekanntlich die Ursache gewesen, warum bisher die Existenz von Hydraten des Siliciumdioxyds verneint wurde. Wenn auch unseres Erachtens auf Grund der Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchungen¹⁾ nicht mehr an dem Bestehen definierter Kieselsäuren gezweifelt werden kann, erscheint es doch angebracht, die Richtigkeit unserer Folgerungen mit weiterem experimentellen Material zu beweisen, und zwar am überzeugendsten durch Anwendung der anerkannten Methode der isothermalen Entwässerung auf diejenigen Präparate, die auch unseren bisherigen Versuchen zugrunde lagen, und von denen wir behaupten, sie seien definierte Kieselsäuren.

Zur näheren Kennzeichnung dieser durch unmittelbare Zersetzung krystallisierten Alkalisilicate entstehenden Kieselsäuren wurde zunächst eine Untersuchung über ihre Feinstruktur vorgenommen. Hr. J. Hengstenberg hatte die Freundlichkeit, im hiesigen physikalischen Institut Debye-Scherrer-Diagramme an aus Na_2SiO_3 und $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ erhaltenen Präparaten aufzunehmen. Es ergab sich, daß die Metasäure amorph ist, die Disäure dagegen krystalline Struktur besitzt (s. Tafel). Hiermit ist ein weiterer eindeutiger Beweis für die Existenz definierter Kieselsäuren erbracht. Für das Verständnis ihres Wesens scheint uns die Tatsache von besonderer Bedeutung, daß die auf 150° erwärmte Dikieselsäure amorph wird. Der Gitter-Aufbau einer solchen krystallinen Kieselsäure ist also recht labil. Stürzt er beim Wasser-Verlust durch Erwärmen zusammen, so entsteht keine krystalline niedrigere Stufe, sondern ein amorphes System, das dann in langen Zeiträumen in das wasser-freie, stabile und krystalline Siliciumdioxyd in Form des Quarzes übergeht.

Das thermische Verhalten der Disäure macht es wahrscheinlich, daß auch die Metakieselsäure, welche bei Raum-Temperatur schon nicht mehr beständig ist (siehe unten) unmittelbar nach ihrer, der Disäure ja ganz

¹⁾ B. 57, 1477 [1924], 58, 73 [1925]; Ztschr. Elektrochem. 32, 415 [1926].

analogen Darstellung krystallinen Habitus besitzt, daß aber hier bereits die vor und während der Röntgen-Aufnahme unvermeidliche Erwärmung auf 20° und darüber den Zusammenbruch ihres Gitters herbeiführt. Weitere Versuche werden hierüber Klarheit bringen.

Die Aufnahme der Entwässerungs-Isothermen erfolgte in einer Apparatur, die bereits früher beschrieben und abgebildet worden ist²⁾. Die aus den verschiedenen Natriumsilicaten in der früher geschilderten Weise³⁾ erhaltenen Kieselsäure-Präparate wurden über zehn Schwefelsäuren steigender Konzentration jeweils bis zur Einstellung völliger Gewichtskonstanz belassen. Nach Beendigung des Versuchs wurde der End-Wassergehalt durch Glühverlust bestimmt und die Reinheit des Präparats durch Abrauchen mit Flußsäure kontrolliert.

Wir beginnen mit der Besprechung der Isotherme⁴⁾ der Dikieselsäure (Fig. I auf der Rückseite der Tafel): In frisch bereittem Zustand besitzt das aus $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ entstandene Präparat einen Wasser-Gehalt von fast 50 %. Der Wasser-Gehalt einer Kieselsäure $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ beträgt 13.0 %. Der Versuch hat also zu entscheiden, ob diese 13 % H_2O chemisch gebunden sind, während der Rest lediglich aus Absorptionswasser besteht.

Über die erste verdünnteste Schwefelsäure mit einer Wasserdampf-Tension von 8 mm gebracht (Tensionsdifferenz 2.4 mm) sinkt die Wasser-Menge von 50 % auf 17 %, also um 33 %. Das so zustande kommende Kurvenstück A—B der Kurve I wird zeitlich in etwa 24 Stdn. durchlaufen, die Entfernung des ersten und größten Anteils erfolgt im Vergleich zu den nachfolgenden rapid. Über den folgenden Schwefelsäuren geht nun die Entwässerung sehr allmählich weiter, die nächste Stufe entfernt nur wenige Milligramme, und bei einer gleichen Tensionsdifferenz von 2.4 mm werden nur noch 2 % Wasser fortgenommen. Dieser Verlauf bleibt bestehen, so daß die gesamte Isotherme aus zwei annähernd gradlinigen Kurvenstücken besteht, die im Punkt B fast rechtwinklig aneinander stoßen. Bei einer Tension von 0.5 mm erreicht das Präparat den für die Disäure zu fordern Wasser-Gehalt (dem die Linie D—C entspricht).

Theoretisch wäre von einem Hydrat mit 13 % H_2O eine Entwässerung gemäß der Kurve A—C—D zu fordern. Denn stellen wir uns ein grobkristallines Salzhydrat vor, das in stark befeuchtetem Zustand (A) über die erste Schwefelsäure gebracht wird, so würde hier das gesamte anhängende Wasser abgegeben und in Punkt C der Zustand erreicht werden, der dem reinen und bei dieser Tension beständigen Hydrat entspricht. Über Schwefelsäuren höherer Konzentration würde es ohne Veränderung die Strecke C—D durchlaufen, bis schließlich bei weiterer Tensions-Verminderung ein Abbau des Hydrats stattfinden würde.

Diesem Idealfall nähert sich die Dikieselsäure. Die verhältnismäßig geringe Abweichung, welche die Entwässerung dieser Säure durch Ausbildung des Dreiecks B C D gegenüber dem Grenzfall zeigt, wird verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß es sich hier um eine Substanz von großer Oberflächen-Entwicklung und entsprechend starken Absorptionskräften handelt (letztere leicht nachweisbar durch ihr Verhalten gegenüber Methylen-

²⁾ Ztschr. Elektrochem. **32**, 417 [1926].

³⁾ B. **57**, 1477 [1924].

⁴⁾ Die Versuchsdaten müßten zwecks Raumersparnis hier fortgelassen werden. Sie erscheinen in der Dissertation von H. Richter.

blau-Lösung). Die verdünnten Schwefelsäuren mit ihren starken Eigentensionen sind nicht imstande, das durch die Fläche B C D repräsentierte, durch Adsorptionskräfte festgehaltene Wasser⁵⁾ zu entfernen, zumal da die Oberfläche hygroskopisch ist, d. h. auch in trocknem Zustand infolge ihrer Adsorptionskräfte im wasser dampf-erfüllten Raum Wasser aufnimmt.

Entwässert man nämlich ein Kieselsäure-Präparat mit Alkohol oder Aceton und entfernt so, wie früher⁶⁾ beschrieben das gesamte Absorptionswasser und bringt es nun — mit einem Gehalt von 13% (Punkt G) über die erste Schwefelsäure, so erfolgt längs G E Wasser-Aufnahme. Selbst bei einer Kieselsäure mit theoretischem Wasser-Gehalt ist also die Realisierung des Stückes G D unmöglich, weil über den verdünnten Schwefelsäuren aus dem Dampfraum eine Wiederwässerung stattfindet. Verringert man die Dampftension, so tritt längs der Strecke E—D Entwässerung ein. Dieses Stück der Kurve deckt sich mit der Wiederwässerung und Entwässerung der ursprünglichen, nicht mit Aceton entwässerten Säure, wenn diese nach Erreichung des Punktes D über reinem Wasser belassen wurde. Sie nahm bei der Tension des Wassers (10.5 mm) 5% Wasser aus dem Dampfraum auf (Punkt F) und gab es über den verschiedenen Schwefelsäuren längs F—D wieder ab.

Was die Lage des Punktes B und damit die Länge der Strecke B—C (d. h. die Abweichung vom idealen Grenzfall) angeht, so wechselt sie bei verschiedenen Präparaten insofern, als bei äußerst feiner Mahlung des Silicates und dementsprechend vergrößerter Oberflächen-Entwicklung der aus ihm entstandenen Kieselsäure eine Verschiebung nach rechts eintritt, so daß die Isotherme dann durch die Linie A—B₁—D dargestellt wird. Diese Erscheinung bekräftigt die oben ausgeführte Bedeutung der Adsorptionskräfte für den Gang der Isothermen und läßt verstehen, daß bei Kieselsäure-Gallerten mit ihren enorm entwickelten Oberflächen-Kräften auch dann völlig uncharakteristische Entwässerungs-Isothermen erhalten werden mußten, wenn in ihnen definierte Hydrate vorhanden waren.

Im vorliegenden Falle jedoch treten infolge der Eigenart der Darstellungs-Methode die kolloidchemischen Komplikationen in den Hintergrund, und aus der Isotherme des aus dem Silicat $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ erhaltenen Kieselsäure-Präparats geht unzweifelhaft hervor, daß in ihm neben dem locker sitzenden Absorptionswasser (das sich auch rein präparativ leicht und quantitativ durch Alkohol oder Aceton auswaschen läßt) eine definierte Kieselsäure von der aus der Genesis zu fordernden Zusammensetzung $[\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5]_x$ vorliegt, die, den Forderungen der Theorie entsprechend, über ein großes Intervall verschiedener Dampftensionen beständig ist. Daß ihr Wasser-Gehalt hierbei um einen geringen Betrag zu hoch und in Abhängigkeit von der jeweiligen

⁵⁾ An einem Modellversuch mit feuchtem Kaolin stellten wir die Richtigkeit dieser Auffassung fest. Auch hier gelingt es nicht, das adsorptiv festgehaltene Wasser über einer verdünnten Schwefelsäure restlos zu entfernen, es bleiben vielmehr bei einer Tension von 8 mm noch 0.7% überschüssig, die erst bei viel tieferer Tension zu verdampfen vermögen. Noch viel ungünstiger liegen naturgemäß die Verhältnisse bei einer echten Kieselsäure-Gallerte. Ein durch Koagulation aus einer Natriumdisilicat-Lösung hergestelltes Gel wird bei 8 mm nur bis auf 40% Wasser-Gehalt entwässert. Unsere Dikieselsäure steht also in kolloid-chemischer Hinsicht viel näher dem Kaolin als dem Kiesel säure-Gel.

⁶⁾ Mitteilung I und II, 1. c.

Tension etwas variant gefunden wird, ist eine das Gesamtbild nur wenig beeinträchtigende Tatsache, welche sich unter Berücksichtigung kolloid-chemischer Erkenntnisse zwanglos erklären läßt.

Daß die solcherart nachgewiesenen Verbindungen im System $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ mit echten, reversibel auf- und abzubauenden Salzhydraten nicht zu vergleichen sind, ist bereits früher von uns ausgeführt worden⁷⁾. Es möge aber hier nochmals deutlich hervorgehoben werden, daß es sich hier um hydroxylgruppen-haltige Riesenmoleküle handelt, daß in diesem System als einzige stabile Form das wasser-freie, krystalline SiO_2 existiert, und daß alle wasserhaltigen Verbindungen irreversibel dieser Endform zustreben, so daß also einmal durch Entwässerung abgebauten Produkte auf die übliche Weise nicht wieder rückwärts aufgebaut werden können.

Bei einer solchen Lage der Verhältnisse ließ sich bereits voraussehen, daß wasser-reichere Hydrate, so z. B. die nun zu besprechende Metakieselsäure, wesentlich instabiler sein würden. In der Tat zeigen hier die Entwässerungs-Isothermen einen anders gearteten Verlauf, eine Erscheinung übrigens, die an sich schon die Existenz verschiedener Kieselsäuren zu beweisen geeignet ist. Denn warum sollten bei gleicher Bereitungs- und Behandlungsweise Unterschiede auffallender Art bei den Entwässerungs-Kurven auftreten, wenn nach dem von Bemmelenschen Standpunkt, auf dem auch heute noch eine Anzahl von Forschern verweilt, im System $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ keine chemischen Individuen existenzfähig seien?

Die Isothermen der Metakieselsäure sind in Fig. 2 dargestellt. Bei der früheren Bearbeitung dieser Säure hatten wir bereits erkannt, daß sie bei Raum-Temperatur leicht zerfällt. In Übereinstimmung hiermit zeigt die bei 17° aufgenommene Isotherme (Kurve I) keine Diskontinuität. Sie läuft fast gradlinig in den die Zusammensetzung der Dikieselsäure kennzeichnenden Punkt D. Aus ihr ist lediglich zu entnehmen, daß das die Metasäure zunächst enthaltende Präparat bei zunehmender Entwässerung unter ständig fortschreitender Zersetzung in Dikieselsäure umgewandelt wird.

Wir gingen nun dazu über, die Entwässerung des bei 0° aus Na_2SiO_3 hergestellten Kieselsäure-Präparates bei $+2^\circ$ vorzunehmen, und erhielten so Isothermen, wie sie in Kurve II dargestellt sind. Diese Kurve weist in den Punkten A₁ und C deutliche Richtungsänderung auf, also kurz vor und nach dem der Metasäure H_2SiO_3 entsprechenden Wasser-Gehalt von 23.06 %.

Den Weg zur Deutung gibt uns die Betrachtung der in Kurve III dargestellten Verhältnisse bei einem mit Aceton entwässerten und dann über Schwefelsäure gebrachten Präparat. Dieses wies nach der Aceton-Trocknung einen Wasser-Gehalt von 24 % auf (Punkt a), hatte also mit guter Annäherung die der Formel H_2SiO_3 entsprechende Zusammensetzung. Über der Schwefelsäure mit einer Tension von 3.3 mm (ebenfalls bei $+2^\circ$) nahm es — ganz analog der oben besprochenen Disäure — durch Adsorption etwas Wasser aus dem Dampfraum auf (Punkt b) und gab dieses über der nächsten Säure (3.1 mm, Punkt c) wieder ab, entsprach in seinem Wasser-Gehalt jetzt der reinen Metasäure. Die Linie c—b—a besagt also, daß bei einer Temperatur von $+2^\circ$ und einer Dampftension von 3 mm und darüber die Metasäure beständig ist. Unter 3 mm zerfällt sie, denn über der Tension 2.8 mm wird unter Wasser-Abgabe Punkt d (mit 20.8 % H_2O) erreicht.

⁷⁾ Kolloidchem. Beih. 19, 191 [1924] und Ztschr. Elektrochem. 34, 418 [1926].

Wenden wir uns nun wieder zur Kurve II und betrachten die korrespondierenden Punkte a_1 und A_1 und d und B , so sehen wir, daß in A_1 die Metasäure noch beständig sein muß. Sie enthält hier aber noch 4% überschüssiges, adsorbiertes Wasser, das die verdünnteste Schwefelsäure ihr nicht zu entziehen vermag, weil auch hier wieder wie oben bei der Disäure Capillarkräfte im Spiele sind, auf Grund deren das absorbierte oder okkludierte Wasser eine starke Tensions-Verminderung erleidet. Um dieses Wasser zu entfernen, ist eine Tension von 1.3 mm (Punkt O) nötig; aber hier ist die Metasäure nicht mehr beständig, da, wie Punkt d der Kurve III beweist, bereits im Punkt B die Zersetzung der Säure beginnen mußte. Es ist anzunehmen, daß die intramolekulare Umwandlung, welche jetzt einsetzt und zur Disäure führt, nicht sprunghaft, sondern allmählich erfolgt und im Punkt C beendet ist. Von hier an enthält das Präparat die Disäure und das abgespaltene Wasser, welches längs C—D abgegeben wird.

Mit der Methode der isothermalen Entwässerung ist also ein eindeutiges positives Ergebnis nur an denjenigen Kieselsäuren zu erzielen, die noch bei sehr niedrigen Dampftensionen stabil sind. Für sie ergibt sich, namentlich auch im Verein mit dem röntgenographischen Befund, daß chemische Individuen vorliegen. Bei den höher hydratisierten, sehr unbeständigen Säuren, wie sie durch die Metasäure veranschaulicht werden, läßt sich nur unter Heranziehung acetone-getrockneter Präparate das Dampfdruck-Gebiet ermitteln, in welchem sie stabil sind. Die Übertragung der so gewonnenen Daten auf die Isotherme der nicht vorgetrockneten Präparate gestattet dann die Deutung des Kurvenganges, der, für sich allein betrachtet, nicht so sehr die Existenz als vielmehr den Übergang der höheren Säure in niedere Stufen zu beweisen geeignet ist.

Nach der Vorstellung, die man sich jetzt von dem Wesen der Kieselsäuren zu machen hat, ist vorauszusehen, daß eine ständige Temperatursteigerung, wie sie bei der Methode des isobaren Abbaus notwendig ist, fortgesetzte Umwandlungen zur Folge haben muß. Wir haben zur Prüfung der Methode mit der Dikieselsäure, deren Charakter durch Röntgenogramm und Isotherme jetzt sichergestellt ist, eine isobare Entwässerung bei 10 mm Druck durchgeführt. Die wesentlichen Daten dieses Versuchs sind in Tabelle I wiedergegeben. Aus ihnen ist zu sehen, daß bis auf 20% die Entfernung des Wassers bei konstanter Temperatur von 12° erfolgt (was mit Punkt F unserer

Tabelle I.
Isobare der Dikieselsäure ($P = 10$ mm).

Gewicht $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Abnahme	% H_2O	T	Absaugung Nr.	
2.6010	—	46.2	-20°	0	
1.9471	0.6539	20.6	$+12^\circ$	80	pro Absaugung abgegebene Wassermenge
1.9393	0.0078	20.0	13°	81	
1.8420	0.0973	14.2	30°	91	im Mittel: 0.0085 g
1.8318	0.0102	13.5	34°	92	
1.8216	0.0102	12.8	40°	93	
1.8114	0.0102	12.1	48°	94	
1.7585	0.0529	8.2	87°	99	
1.7483	0.0102	7.6	94°	100	

Isotherme gut übereinstimmt), daß zur Entfernung der restlichen 7% Absorptionswassers aber Temperatur-Steigerung erforderlich ist, wobei die Isobare ohne wesentliche Diskontinuität bei 40° die Zusammensetzung der Disäure erreicht. Bei dieser hohen Temperatur zersetzt sich diese Säure aber bei weiterer Temperatur-Steigerung, so daß eine über ein längeres Intervall reichende Treppenstufe nicht gebildet wird und auf der Isobare die Existenz dieser Verbindung nicht in Erscheinung tritt. Damit dürfte der Schluß berechtigt erscheinen, daß die isobare Methode für die Erforschung von Systemen, wie sie das vorliegende darstellt, nicht geeignet ist.

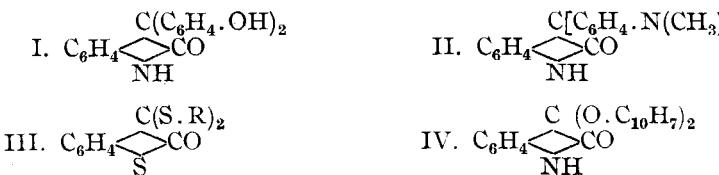
Hiergegen ergeben sich an Hand der isothermen Entwässerung wichtige Einblicke in die Verhältnisse des Systems SiO_2 — H_2O , und die mit ihrer Hilfe erhaltenen Resultate an den nach topochemischem Verfahren dargestellten Kieselsäuren bekräftigen unsere nach anderen Methoden gewonnene Erkenntnis, daß zwischen SiO_2 und H_2O definierte Verbindungen existieren.

Die Untersuchungen werden nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

202. A. Steopoe: Über die Konstitution des α -Naphthol-isatins.

(Eingegangen am 28. März 1927.)

Aus den Arbeiten von Baeyer und Lazarus¹⁾, Liebermann und Danaila²⁾, sowie N. Danaila³⁾ folgt, daß die farblosen Kondensationsprodukte des Isatins mit Phenol und Dimethyl-anilin die Konstitution I bzw. II haben. Dieselbe Kondensation tritt ein, wenn man Thionaphthenchinon statt Isatin benutzt. Mit Thio-phenol und α -Thio-naphthol erfolgt



die Kondensation schwerer, und die Kondensationsprodukte haben eine andere Konstitution (III)⁴⁾. Ein analoges Kondensationsprodukt gibt Isatin mit α -Naphthol (IV), wenn man eine warme Lösung von Isatin in α -Naphthol tropfenweise mit konz. Schwefelsäure versetzt⁵⁾.

Auf Veranlassung von Prof. Danaila habe ich auch α -Naphthol mit Isatin in derselben Weise wie Phenol und Isatin zu kondensieren versucht; um dieses Ziel zu erreichen, habe ich mit α -Naphthol-äthyläther gearbeitet. Die Kondensationsversuche unter Verwendung von Zinkchlorid, Kaliumbisulfat und gasförmiger Salzsäure blieben ergebnislos. Das Isatin tritt nicht in Reaktion, und man erhält nur harzige Massen. Arbeitet man aber nach Baeyer und Lazarus (l. c.) mit konz. Schwefelsäure, so kann man aus den Reaktionsprodukten α -Diäthoxy-dinaphthyl und geringe Mengen α -Naphthol isolieren. α -Diäthoxy-dinaphthyl, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O.C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{O.C}_2\text{H}_5$, entsteht infolge Oxydation des α -Naphthol-äthyläthers durch die

¹⁾ B. 18, 2637 [1885]. ²⁾ B. 40, 3588 [1907]. ³⁾ C. 1910, I 33, 1148.

⁴⁾ Danaila und Candea, Bull. Acad. Roum. 4, 333 [1915—1916].

⁵⁾ C. Candea, Bull. Acad. Roum. 8, 31 [1922—1923].