

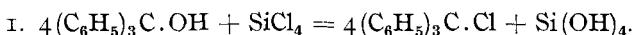
1. Walther Dilthey und Emil Hölderhoff: Zur Kenntnis der Kieselsäuren¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. November 1928.)

Die Frage, ob es Kieselsäure-Hydrate von bestimmter chemischer Zusammensetzung und Struktur gibt, ist deshalb so schwierig zu lösen, weil Kieselhydrate befähigt sind, weit über den theoretischen Wasser-Gehalt des $\text{Si}(\text{OH})_4$ hinaus Wasser aufzunehmen. Adsorbiertes und konstitutionell gebundenes Wasser zu unterscheiden, muß um so schwieriger werden, je unbeständiger die verschiedenen, strukturell definierbaren Kieselhydrate sind, d. h. je leichter sie ihr Konstitutions-Wasser abgeben, um in niedere Hydratstufen überzugehen. Die mehr oder weniger große Leichtigkeit, mit welcher Kieselsäuren Wasser an wasser-lösende Mittel abgeben, wird daher nur dann als Maßstab für die Konstitutions-Beurteilung angesehen werden können, wenn wesentliche Unterschiede in der Wasser-Haftfestigkeit vorhanden sind. Sind die Unterschiede relativ gering, so muß dieses Kriterium versagen.

Zur Vermeidung dieser Schwierigkeit haben wir versucht, ausgehend von Siliciumtetrachlorid, an das Si-Atom OH-Gruppen ohne Anwendung von Wasser heranzubringen, und diese Möglichkeit in der Einwirkung von Triphenyl-carbinol auf Siliciumtetrachlorid gefunden. Wie der eine von uns früher mitgeteilt hat²⁾, reagiert Siliciumtetrachlorid mit Tritol nicht wie sonst mit Alkoholen unter Bildung von Kieselsäure-estern, sondern nach der Gleichung:



Es bilden sich also Triphenyl-chlor-methan und Kieselsäure, die sich bei der Arbeit in organischen Lösungsmitteln abscheidet, während das Chlor-methan in Lösung bleibt. Ob die sich ausscheidende Kieselsäure als $\text{Si}(\text{OH})_4$ anzusprechen sei, war zunächst zu ermitteln. Nach Gleichung I haben wir also Tritol auf SiCl_4 einwirken lassen, und zwar, um vollständige Umsetzung sicher zu erzielen, auf 1 Mol. SiCl_4 ca. $4\frac{1}{2}$ Mol. Tritol. Als Lösungsmittel wählten wir absol. Äther, welcher mit eingepreßtem Na-Draht keine Bläschen mehr bildete, und verwandten davon soviel als zur vollständigen Lösung des Tritols, welches schwerer löslich ist als sein Chlorid, notwendig war. Die Umsetzung erfolgte zunächst bei Zimmer-Temperatur, die bei den verschiedenen Versuchen zwischen 12° und 23° lag. Die Umsetzung begann in der Regel unmittelbar nach Zugabe des Chlorids und zeigte sich durch opaleszierende Trübung an, aus welcher sich allmählich, bei höherer Temperatur rascher (in ca. 1–2 Tagen), die Kieselsäure in Form von mikroskopisch winzigen, tropfenförmigen, etwas lichtbrechenden Gebilden absetzte. Wenn der überstehende Äther klar geworden war, wurde die Umsetzung als beendet angesehen, und da die Kieselsäure größtenteils an den Kolbenwandungen

¹⁾ Die neuere (und ältere) Literatur über Kieselsäuren findet sich bei W. Biltz, Ztschr. Elektrochem. **33**, 491 [1927]; W. Biltz und E. Rahlfs, Ztschr. anorgan. Chem. **172**, 273 [1928]; R. Schwarz und Mitarbeiter, B. **57**, 1477 [1924], **58**, 73 [1925], **60**, 1111, 2263 [1927]. Siehe auch die Arbeiten von Willstätter und Kraut, besonders IX. und X. Mitteilung, diese von Kraut, B. **59**, 2541 [1926]. ²⁾ B. **36**, 923 [1903].

haftete, zunächst der Äther abgegossen und durch wiederholtes Auffüllen mit absol. Äther mehrmals gewaschen, dann auf der Nutsche so lange gewaschen, bis kein Chlor-methan mehr nachzuweisen war. Als schärfste Probe hierfür dürfte die Halochromie mit konz. Schwefelsäure zu betrachten sein. Wenn ein in diese eingeworfenes Kieselhydrat farblos bleibt, dürfte keine Spur Tritol mehr anhaften. Das Präparat wurde dann höchstens $\frac{1}{2}$ Stde. an der Luft getrocknet und unmittelbar darauf analysiert. Nach dieser Zeit war die Substanz nach qualitativer Probe (Brennbarkeit, Geschmack³⁾) äther-frei. Wir haben aber auch quantitativ ermittelt, daß kein Äther an dem Kieselhydrat adsorbiert bleibt. Unsere bei gewöhnlicher Temperatur hergestellten Kieselsäure-Präparate zeigten die Eigenschaft, an der Luft langsam an Gewicht zu verlieren. Dieser Gewichtsverlust konnte durch Abgabe adsorbierten Lösungsmittels (Äther) oder durch Wasser-Verlust bedingt sein.

Auf folgende Weise wurde bestimmt, daß der Gewichtsverlust durch Wasser-Abgabe verursacht wurde. Wir sandten einen durch 50-proz. Kalilauge, konz. Schwefelsäure und Chlorcalcium getrockneten Luftstrom durch eine Trockenröhre und danach durch ein gewogenes Chlorcalcium-Rohr. Nachdem in drei Versuchsreihen festgestellt war, daß das vorgelegte CaCl_2 -Rohr (Gewicht 33.4395 g) beim Durchleiten eines konstanten Stromes getrockneter Luft pro Stunde durchschnittlich 0.0003 g zunahm, wurde 0.7 g absol. Äther in die Trockenröhre gebracht und mittels getrockneten Luftstromes durch das CaCl_2 -Rohr geleitet. Nach $\frac{3}{4}$ —1 Stde. war der Äther verschwunden. Als Durchschnitt von drei Versuchen ergab sich unter Berücksichtigung obiger Konstante, daß 0.7 g Äther im CaCl_2 -Rohr eine Gewichtszunahme von 0.0022 g verursachten, das sind 0.3%. Da diese geringfügige Menge durch Wasser bedingt sein kann, das absol. Äther während der Manipulationen aufgenommen haben könnte, können wir ruhig sagen, daß absol. Äther von Chlorcalcium praktisch nicht adsorbiert wird.

In derselben Weise ermittelten wir als Durchschnitt von drei Versuchen, daß 0.6 g Schwefelkohlenstoff (das Durchleiten dauerte 2 Std.) im Chlorcalcium-Rohr eine Gewichtszunahme von 0.001 g, das sind 0.17%, verursachten. Beim Durchleiten von 0.75 g Chloroform wurden in 3 Versuchen keine wägbaren Mengen durch CaCl_2 zurückgehalten.

Da wir die in anderen Lösungsmitteln hergestellten Kieselhydrate schließlich stets durch Waschen mit absol. Äther von diesen Lösungsmitteln befreiten, haben wir uns mit der quantitativen Bestimmung des von unseren Kieselsäure-Präparaten etwa adsorbierten Äthers begnügt.

Zu diesem Zweck wurde ein in absol. Äther bei Zimmer-Temperatur hergestelltes Kieselhydrat 5 Min. an der Luft ausgebreitet und dann in oben genannte Trockenröhre gebracht. 0.1876, 0.1775 g Kieselhydrat verloren bei 1-stdg. (siehe oben) Überleiten von getrockneter Luft 0.0041, 0.0046 g an Gewicht, während in der gleichen Zeit das vorgelegte CaCl_2 -Rohr unter Berücksichtigung des ermittelten Faktors 0.0023, 0.0034 g zunahm. Die durch Äther verursachte Gewichtsabnahme würde also 0.0018, 0.0012 g = 0.95, 0.7%, im Durchschnitt der beiden Analysen demnach 0.85% betragen.

Da diese nach 5 Min. langem Liegen an der Luft für anhaftenden Äther erhaltenen Werte bereits vernachlässigt werden können, sind wir sicher, daß unsere nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ -stdg. Liegen an der Luft eingewogenen Kieselsäuren keine

³⁾ vergl. Willstätter und Kraut, B. 57, 1083 [1924].

das Endresultat irgendwie beeinträchtigende Äther-Mengen mehr enthielten. Wir haben daher bei der Wasser-Bestimmung den ganzen Glühverlust als Wasser in Rechnung gestellt.

Derartig vorbereitete, in absolutem Äther bei Zimmer-Temperatur hergestellte Präparate ergaben nun, wie aus Tabelle A ersichtlich, Wasser-Werte, die zwischen 29.6 % und 26.2 % lagen. (Die angegebenen Werte geben bei allen Analysen den Durchschnitt von je zwei Bestimmungen.)

Tabelle A.

Lösungsmittel: absoluter Äther.

Umsatz: 1 Mol. $\text{SiCl}_4 + 4\frac{1}{2}$ Mol. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{OH}$.

$t =$	$15 - 20^\circ$			$20 - 25^\circ$			
	29.6	29.1	28.3	27.5	27.3	26.2	% H_2O .
a	b	c	d	e	f		

Da der Wasser-Gehalt von $\text{Si}(\text{OH})_4$ 37.5 % beträgt, kann diese Orthokieselsäure in unseren Präparaten — erwartungsgemäß — nicht vorliegen. Die Ermittlung des strukturell definierbaren Grundkörpers unserer Präparate ist erschwert durch die nicht unbeträchtliche Differenz von 3.4 %, die zwischen höchstem und niedrigstem Wasser-Wert liegt. Bei den Versuchen a—f wurde der Hauptwert auf eine reine Kieselsäure gelegt ohne Rücksicht auf die erforderliche Zeitdauer, während welcher die Kieselhydrate mit dem Äther in Berührung waren. Diese lag zwischen 2 und 4 Tagen. Ferner wurde kein Wert auf Einhaltung einer konstanten Temperatur gelegt, die innerhalb mehrerer Grade schwankte. Zeitdauer und Temperatur konnten aber von Einfluß auf das Resultat sein. Aus diesem Grunde wurden die folgenden drei Versuche (1.5 g SiCl_4 , 10 g Tritol, 250 ccm absoluter Äther) bei 2° , 20° und 35° vorgenommen.

Tabelle B.

Lösungsmittel: absoluter Äther

$t = 2^\circ \quad 20^\circ \quad 35^\circ$

1 Mol. $\text{SiCl}_4 + 4\frac{1}{2}$ Mol. Tritol

28.1 27.3 26.6 % H_2O .

Was die Zeitdauer angeht, so haben wir dieselbe beim Versuch in siedendem Äther (35°) auf 3—4 Tage ausgedehnt, obwohl in siedendem Äther das Kieselhydrat recht bald ausfällt. Hierbei war das Kieselhydrat 25 Stdn. mit wiederholter erneuerter, siedendem Äther in Berührung. Bei Versuch 20° zeigt sich beim Zusammengießen der Reagenzien sehr bald eine opaleszierende Trübung, die nach 12 Stdn. schon reichlich flockige Abscheidung aufwies, aber erst nach weiteren 6 Stdn. unter Schütteln den Äther klar erscheinen ließ. Der Versuch dauerte also 18 Stdn. Leider konnten wir den Versuch bei 2° nicht, wie beabsichtigt, in kürzester Zeit beenden, da bei dieser niedrigen Temperatur beim Zusammengießen der Lösungen keinerlei Trübung auftrat, ja es war der Äther nach 24 Stdn. noch ganz klar. Erst nach 36 Stdn. hatte sich ein Teil des Hydrats in Flocken abgeschieden, so daß eine Aufarbeitung möglich war. Wenn auch, wie anzunehmen war, die Darstellungs-Temperatur von Einfluß auf den Wasser-Gehalt der Kieselhydrate ist, so ist die Differenz im Wasser-Gehalt von 1.5 % bei einer Temperatur-Differenz von 33° doch überraschend gering. Innerhalb dieses Temperatur-Bereichs erhält man also Kieselhydrate von durchschnittlich ca. 27.5 % Wasser, eine Zahl, die dem Durchschnittswert von A = 28.0 % recht nahe liegt.

Weiter ist die Feststellung wichtig, daß $\text{Si}(\text{OH})_4$ auch bei $+2^\circ$ nicht erhalten wird. Falls es sich bildet, muß es sich durch Wasser-Abgabe in niedere Hydrate umwandeln. Das hierbei freiwerdende Wasser hat somit unsere Absicht, in ganz wasser-freien Medien zu arbeiten, zunächst bereitstellt.

Gibt $\text{Si}(\text{OH})_4$ ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)_x intramolekular 1 Mol. Wasser ab, so ist als erstes niederes Hydrat $\text{SiO}(\text{OH})_2$, ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)_x, d. i. Metakieselsäure, zu erwarten. Diese hat 23 % Wasser, während unsere Präparate 3—6.5 % Wasser mehr enthalten. Diesen in Bezug auf Metakieselsäure vorhandenen Wasser-Überschuß haben wir dadurch zu eliminieren gesucht, daß wir die Umsetzung nach der Gleichung 2):



also mit nur 3 Mol. Tritol auf 1 Mol. SiCl_4 , vor sich gehen ließen. Tatsächlich geht auch nach dieser Gleichung Siliciumtetrachlorid unter HCl-Entwicklung in chlor-freies Kieselhydrat über. Auf diese Weise geht nun der Wasser-Gehalt der erhaltenen Kieselhydrate herunter, aber, wie Tabelle C zeigt, in relativ geringem Maße.

Tabelle C.

1 Mol. SiCl_4 + 3 Mol. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{OH}$ (Lösungsmittel absolut. Äther).

$t =$	15°	35°
	26.0	24.1 % H_2O .

Es wird also auch bei einem Ansatz 2), welcher zu Metakieselsäure führen müßte, selbst bei 35° , ein Kieselhydrat mit einem um 1 % höheren Wasser-Gehalt erhalten, als sich für $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ berechnet⁴⁾.

Ganz abgesehen davon, daß, wie Schwarz und Biltz übereinstimmend betonen, Metakieselsäure bei Temperaturen, wie wir sie anwenden, unbeständig ist, wäre es recht willkürlich, aus unseren Versuchen auf das Vorliegen von Metakieselsäure schließen zu wollen. Auch die folgende Betrachtung zeigt, daß Metakieselsäure schwerlich in Frage kommen kann.

Um Anhaltspunkte für den Grundkörper zu finden, haben wir die Frage zu entscheiden gesucht, ob in den von uns analysierten Kieselhydraten die Wasser-Werte als Maximal- oder Minimalwerte anzusehen sind. Der einzige Umstand, welcher den Wasser-Gehalt als zu hoch erscheinen lassen könnte, wäre Anhaften von Äther. Wir haben dasselbe durch oben mitgeteilte Versuche sehr unwahrscheinlich geniacht. Ganz geringe Spuren Äther könnten zwar anhaftend, würden aber das Resultat nicht nennenswert fälschen. Denn, wie die folgenden Versuche zeigen, ist die Wahrscheinlichkeit, daß während der Versuchsdauer durch Wasser-Abgabe Verluste entstehen, die das Resultat nach unten beeinflussen würden, viel größer als eine Erhöhung durch anhaftenden Äther.

Versuch der Entwässerung und Wiederwässerung des Kieselhydrates e (Wasser-Gehalt 27.4 und 27.2 %).

(Die Versuche schlossen sich unmittelbar an die Darstellung der Präparate an und wurden bei Zimmer-Temperatur durchgeführt.)

⁴⁾ Ob als Folge hiervon die Reaktion nicht bis zur vollständigen Überführung von SiCl_4 in Kieselhydrat verläuft, haben wir nicht festgestellt.

		Wassergehalt n. Trocknen	
I	0.3934 g Sbst.	Verloren durch Lufttrocknen in 79 Stdn.	I
II	0.3232 g Sbst.	anfangs rascher, dann immer langsamer, ohne gewichtskonstant zu werden:	II

		n. Wiederwässern	
I	{ Nahmen zu über Wasser in geschlossenem Gefäß, in dem der Taupunkt erreicht wurde, und wurden in	0.0381 g 25.5 %	
II	{ 5 Tagen gewichtskonstant (Gewichtskonstanz wurde noch 4 weitere Tage bestätigt):	0.0317 g 25.4 %	

		Wassergehalt n. Vakuum-Trockn.	
I	{ Verloren wieder bei 15 mm in 24 Stdn. (nicht kon-	0.0555 g 12.9 %	
II	{ stant):	0.0439 g 13.2 %	

		n. Wiederwässern	
I	{ Nahmen wieder zu über Wasser (wie oben) in 26 Stdn.	0.0542 g 24.74 %	
II	{ (konstant):	0.0428 g 25.1 %	

		des Ausgangsmaterials	
I	{ Verloren durch Glühen (konstant):	0.0967 g 27.2 %	
II		0.0788 g 27.4 %	

Diesen Versuchen — wir haben deren noch verschiedene angestellt, können aber auf die Wiedergabe verzichten, da sie alle dasselbe Bild zeigen — ist zu entnehmen, daß die von uns in Äther hergestellten Kieselhydrate an der Luft zunächst kontinuierlich Wasser verlieren. Die Trocknung wurde bei einem Wasser-Gehalt von ca. 17% abgebrochen und zur Wiederwässerung geschritten. Dabei wurden Präparate mit (konstant) 25% H₂O erhalten. Die nun anschließende Vakuum-Trocknung nahm einen viel rascheren Verlauf, sie wurde bei dem Wasser-Gehalt der Metadikieseläure (13%) abgebrochen und das Präparat der Wasser-Wiederaufnahme ausgesetzt, welche als Höchstmaß ein Kieselhydrat mit wiederum 25% Wasser ergab. Dieser Betrag geht um 2% über den der Metakieseläure hinaus, für welche überhaupt keine Anhaltspunkte gefunden wurden, bleibt aber um 2% hinter dem Wasser-Gehalt des Ausgangsmaterials (27.3%) zurück. Wäre das Wasser in letzterem ganz oder teilweise adsorbiertes Wasser, so wäre bei der Wiederaufnahme von Wasser im Endzustand derselbe oder ein höherer Wasser-Betrag, als das Ausgangs-Hydrat aufweist, zu erwarten gewesen, wenn — durch die Trocknung die physikalischen Eigenschaften (Korngröße usw.) nicht verändert werden. Daß dies nicht der Fall ist, ergibt sich daraus, daß das auf 13% H₂O in vacuo entwässerte Präparat bis zum vollen Betrag von 25% Wasser wieder aufzunehmen vermag⁵⁾. Mit großer Wahrscheinlichkeit darf also das Wasser in vorliegenden Kieselhydraten als Konstitutions-Wasser angesehen werden. Damit ist dann allerdings auch erwiesen, daß dieses Konstitutions-Wasser nur relativ locker gebunden ist, und daß durch Luft- oder Vakuum-Trocknung zwischen Adsorptions- oder Konstitutions-Wasser nicht unterschieden werden kann. Wie sich unsere Präparate gegenüber der Aceton-Trocknung verhalten, bleibt noch zu ermitteln.

⁵⁾ Die Aufnahme-Fähigkeit für Wasser war nach 3 Wochen noch vorhanden.

Aus folgender Betrachtung folgt ebenfalls, daß in den in Äther hergestellten Kieselhydraten mit 24—29% H₂O das Wasser konstitutionell gebunden ist. Für die Reaktion zwischen Tritol und Siliciumtetrachlorid können wir folgende extremen Annahmen machen: 1) Es bildet sich primär Si(OH)₄ und aus diesem sekundär durch Wasser-Abspaltung niedere Hydrate, dann ist alles Wasser konstitutionell gebunden oder 2) Das primär ausfallende Produkt besteht aus (SiO₂)_x, welches sekundär im Lösungsmittel vorhandenes Wasser addiert, dann hätten wir es ausschließlich mit adsorbiertem Wasser zu tun. Als Chemiker werden wir nur das erste Extrem für diskutabel halten, das zweite vollständig ausschließen. Höchstens werden wir zugeben, daß ein niederes Hydrat, z. B. SiO₂, H₂O, 2SiO₂, H₂O, primär ausfällt, welches nachher noch Wasser adsorbiert, was nach voranstehenden Versuchen sehr unwahrscheinlich ist. Welche Eigenschaften Si(OH)₄ gegenüber Äther haben würde, wissen wir nicht, halten es aber für ausgemacht, daß die Kieselhydrate, die aus Äther ausfallen, nicht monomolekular sind, sondern wie es kürzlich W. Biltz und E. Rahlf⁶⁾ an auf andere Weise gewonnenen Hydraten und Ammoniakaten zeigen konnten, wahrscheinlich mehrere Silicium-Atome im Molekül aufweisen. Diese Vergrößerung des Moleküls kann man sich 1) vorstellen durch intramolekulare Wasser-Abspaltung und nachherige Polymerisation des eine >Si:O-Gruppe enthaltenden Anhydrokörpers, oder 2) durch intermolekularen Wasser-Verlust. Da nun das erste denkbare Anhydroprodukt mit >Si:O-Gruppe, die natürlich auch polymer als —O—Si—O—Si—O—Si— aufgefaßt werden kann, Metakieselsäure (HO)₂Si:O mit 23% H₂O ist, unsere Hydrate aber erheblich mehr Wasser enthalten, können sie keine >Si:O-Gruppen haben, müssen sich also durch intermolekulare Wasser-Abspaltung bilden. Willstätter und Kraut⁷⁾ konnten diese Feststellung nicht treffen, da sie keine Kieselhydrate mit höherem Wasser-Gehalt als 22% beobachten konnten. Die intermolekulare Wasser-Abspaltung würde über



und so fort zu $\gamma) (\text{HO})_3\text{Si}—\text{O}—[\text{Si}(\text{OH})_2]_n—\text{O}—\text{Si}(\text{OH})_3$ führen. Der Wasser-Gehalt des ersten Gliedes α) liegt mit 31.0% über dem unserer Hydrate⁸⁾. Beim 2. Glied β) mit 28.6% H₂O sind wir jedoch schon in ihrem Wasser-Bereich angelangt. Ist $n = 4$ (γ), d. h. befinden sich 6 Si-Atome im Molekül hätten wir mit 25.1% Wasser zu rechnen usw. Es würde sich der Wasser-Gehalt asymptotisch dem der Metakieselsäure nähern, ohne ihn jedoch bei intermolekularer H₂O-Abspaltung zu erreichen. Dies würde erst der Fall sein, wenn der jederzeit mögliche intramolekulare Wasser-Verlust eintritt (siehe weiter unten). Daß die Wasser-Abspaltung an den Enden des Moleküls zwischen —Si(OH)₃-Gruppen bevorzugt ist, ist verständlich, da zwei OH-Gruppen an einem Si-Atom recht beständig sein können, viel beständiger als an einem C-Atom. Der eine von uns hat früher⁹⁾ im (C₆H₅)₂Si(OH)₂ eine Verbindung beschrieben, die monomolekular ist und ohne Wasser-Verlust umkristallisiert werden kann. Sobald man jedoch Wasser abspaltet — dies erfolgt quantitativ erst weit über 100° —, entsteht unter Verdreifachung des Moleküls [(C₆H₅)₂Si:O]₃, ein Sechsring, aus drei Si- und drei O-Atomen be-

⁶⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **172**, 273 [1928].

⁷⁾ Kraut, B. **59**, 2541 [1926].

⁸⁾ Es könnte α in dem Kieselhydrat-Gemisch vorliegen.

⁹⁾ W. Dilthey, B. **38**, 4132 [1905].

stehend. F. St. Kipping¹⁰⁾ hat später in mühevollen Untersuchungen diese Resultate bestätigt und hinzugefügt, daß auch Ringe mit je vier Si- und O-Atomen aus Diphenyl-silicium und Ketten mit je 2 und 3 Si- und O-Atomen erhalten werden können. Damals wurde der $>\text{Si}:\text{O}$ -Gruppe Polymerisations-Vermögen beigemessen. Viel wahrscheinlicher jedoch ist, daß die Vergrößerung des Moleküls durch intermolekulare Wasser-Abspaltung zustande kommt. Ein derartiges bevorzugtes Wachstum an den Enden, zu langgestreckten Ketten-Molekülen führend, könnte entsprechend den Meyerschen Ideen¹¹⁾ die Faserstruktur gewisser Silicate, z. B. des Asbests, bedingen.

Allerdings bleibt in unserem Spezialfall der Bildung von Kieselhydraten aus SiCl_4 noch eine andere Wachstums-Möglichkeit des Moleküls zu erwähnen, die aber prinzipiell nichts Abweichendes ergibt. Wenn man die Umsetzung nach Gleichung 2) vor sich gehen läßt, entwickelt sich lebhaft Chlorwasserstoff. Aber auch mit 4 Mol. Tritol nach 1) ist der Nachweis von HCl , wenn auch in geringem Maße, möglich. Dies zeigt, daß die Umsetzung nicht quantitativ im Sinne der Gleichung 1), also unter primärer Bildung von Si(OH)_4 , sondern daß die Vergrößerung des Moleküls auch durch intermolekulare HCl -Abspaltung erfolgt, z. B. $\text{>Si.Cl} + \text{HO.Si} \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{>Si-O-Si}$; dann wäre als erstes, wirklich entstehendes Kieselhydrat nicht die ja auch nicht nachweisbare Orthokieselsäure, sondern die im Hydrat-Gemisch möglicherweise vorhandene Orthodikieselsäure, Formel α , zu betrachten. Wasser- und Chlorwasserstoff-Abspaltung würden also als zu analogen Körpern führend anzusehen sein¹²⁾.

Die oben beschriebenen Kieselhydrate sind in ätherischer Lösung bei Temperaturen von $+2-35^\circ$ erhalten. Erhöht man die Darstellungs-Temperatur, indem man zu höher siedenden Lösungsmitteln greift, so werden Hydrate geringeren Wasser-Gehalts erhalten, und zwar enthalten die Präparate, wie Tabelle D zeigt, um so weniger Wasser, je höher die Temperatur liegt. Ferner wird der Wasser-Gehalt herabgedrückt bei Reduktion der Tritol-Menge auf drei Moleküle. Für beide Regeln sind aber Ausnahmen beobachtet. Denn die Natur des Lösungsmittels spielt auch eine Rolle. In

Tabelle D.

Lösungsmittel	$4\frac{1}{2}$ Mol. Triphenyl-carbinol	3 Mol.
Schwefelkohlenstoff	$t = 46^\circ$ 19.0 % H_2O	$t = 46^\circ$ 17.9
Chloroform	$t = 2^\circ$ 15-20 $^\circ$ 61 $^\circ$ 24.9 22.6 19.5	$t = 61^\circ$ 20.5, 21.1
Tetrachlorkohlenstoff	$t = 78^\circ$ 17.3	$t = 78^\circ$ 16.9
Benzol (thiophen-frei).....	$t = 80^\circ$ 16.5 15.3	$t = 80^\circ$ 13.8

Chloroform z. B. erhalten wir bei 2° ein Hydrat von 24.9, bei Zimmer-Temperatur von 22.6 % H_2O , während in Äther bei gleichen Temperaturen die entsprechenden Zahlen 28.1 und 27.3 % Wasser lauten.

¹⁰⁾ Robinson und Kipping, Journ. chem. Soc. London **93**, 439 [1908], **101**, 2142 [1912] usw.; F. St. Kipping, Journ. chem. Soc. London **101**, 2108, 2125 [1912].

¹¹⁾ siehe z. B. K. H. Meyer und H. Mark, B. **61**, 593 [1928]; ferner H. Staudinger, B. **61**, 2427 [1928].

¹²⁾ Das Verhalten unserer Kieselhydrate gegenüber Wasser wird noch untersucht.

Bei der Darstellung der Kieselsäuren in den Lösungsmitteln der Tabelle D beobachtet man bei fortschreitender Reaktion zunehmende Gelbfärbung des Lösungsmittels, die sehr wahrscheinlich auf der durch das Lösungsmittel begünstigten Überführung von Triphenyl-chlor-methan in den Salzzustand, zum Teil bedingt durch Anlagerung von Chlorwasserstoff in statu nascendi, beruht. In diesen Fällen sind die ausfallenden Hydrate mehr oder weniger gelb gefärbt, und es bedarf gründlicher Waschung mit absolutem Äther, um ein einwandfreies Präparat zu bekommen, wodurch die Werte beeinträchtigt werden können. Diese und andere Schwierigkeiten der Reinigung werden in höher siedenden Lösungsmitteln, wie Ligroin, Toluol, Chlor-benzol, Dioxan, so groß, daß wir auf Wiedergabe einschlägiger Versuche verzichten.

Diese Untersuchungsmethode soll nach verschiedenen Seiten erweitert werden. Leider kann sie nicht zur Bearbeitung der Hydrate der Tonerde, der Zinn- und Zirkonsäuren benutzt werden, da die entsprechenden Halogenide mit Triphenyl-chlor-methan tieffarbige, schwerlösliche Salze bilden.

Nach Niederschrift dieser Abhandlung erhielten wir Kenntnis von der Arbeit: „Über die einfachsten Kieselsäuren“ von Willstätter, Kraut und Lobinger¹³⁾, in welcher das molekulare Anwachsen der Kieselsäuren ebenfalls durch intermolekulare Anhydrisierung konstitutiv aufgefaßt wird.

Der Justus-Liebig-Gesellschaft danken wir für die Gewährung eines Stipendiums, Hrn. Dr. W. Alfuß für die Ausführung einiger Versuche bei Fertigstellung dieser Arbeit.

2. Robert Schwarz und Hartmut Richter: Zur Kenntnis der Kieselsäuren (V. Mitteilung).

[Aus d. Anorgan. Abtlg. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 15. November 1928.)

Die prinzipielle Frage, ob überhaupt Hydrate des Siliciumdioxyds existieren, ist durch einige eigne Untersuchungen¹⁾, sowie insbesondere durch Arbeiten von W. Biltz²⁾ in bejahendem Sinne entschieden worden. Die Lösung des Problems gelang, indem man bewußt den bisher stets zum Studium der Frage herangezogenen Kieselsäure-Gelen aus dem Wege ging und statt ihrer auf topochemischem Wege gewonnene Spezialpräparate verwendete.

Diese aus krystallisierten Alkalisilikaten gewonnenen Kieselsäuren erwiesen sich zwar geeignet zur Entscheidung über Bestehen oder Nicht-bestehen von Hydraten — ja sie ermöglichen darüber hinaus, daß W. Biltz unter Anwendung eines neuartigen Trocknungsverfahrens mit flüssigem Ammoniak eine schärfere Charakterisierung der Hydrate vornehmen, genaue Angaben über die Mindest-Molekulargröße machen und einen von uns früher begangenen Irrtum betreffs der sog. Granat- und Tri-

¹⁾ B. 61, 2280 [1928].

²⁾ R. Schwarz und Mitarbeiter, B. 57, 477 [1924], 58, 73 [1925], 60, 1111, 2263 [1927]; Zement 17, 930 [1928].

²⁾ W. Biltz, Ztschr. Elektrochem. 33, 491 [1927]; W. Biltz und H. Rahlf, Ztschr. anorgan. Chem. 172, 273 [1928].