vorsichtig über einer kleinen Flamme. Schliesslich setzt man vor die Eisenringe eine runde Holzscheibe, darauf eine Gummischeibe, dann einen leeren Ring, abwechselnd mit einem gespannten unter Zwischenlage von Gummiringen, und zieht die Spannschrauben fest an. Das System ist dann vollkommen dicht. Aus einer vorgelegten, hochgestellten 10 Liter-Flasche lässt man durch eine den Zufluss regelnde Kapillare destilliertes Wasser in der gezeichneten Weise durch die Wasserkammern *W* strömen, welche die Dialysierräume *D* einschliessen, und erzielt so eine sehr schnelle Dialyse, wenn man die 10 Liter auf 12 Stunden Ausflusszeit einstellt. Die in der Zeichnung fortgelassenen Oeffnungen *a*, *b* an den Kammern *D* sind mit Korkstopfen zu verschliessen. Bei Inbetriebsetzung muss man in *D* und *W* die **abgemessene** berechnete Flüssigkeitsmenge einfüllen, weil sonst wegen der Dehnbarkeit der Membranen keine gleichmässige Füllung erzielt wird, bzw. beim Füllen einer weiteren Kammer die Lösung aus schon ge-

füllten zum Teil herausgedrückt werden würde. Bei 3 cm Dicke fassen die Ringe je rund $\frac{1}{2}$ Liter Flüssigkeit.

Der Apparat wird auf ein 20 cm breites Brett von passender Länge gestellt, auf welches zwei Leisten aufgenagelt sind, deren Innenkante entsprechend weggehobelt wurde. Er hat den grossen Vorzug, vollkommen abgeschlossen zu sein und doch jederzeit Probenahmen zu gestatten. Die Zahl der Kammern und die Grösse der Ringe kann natürlich beliebig sein; auch ist es möglich, in einem grösseren System durch Einlage von Gummischeiben, wie sie an den Enden benutzt werden, kleinere Gruppen abzusondern und so verschiedene Arten Kolloide oder Proben verschiedener Reinheit — in Richtung des Wasserstromes! — hintereinander im selben Apparat zu haben.

Auch diese Konstruktion fertigen Dr. Bender & Dr. Hobein in München.

Diesem Apparate verdanke ich sehr merkwürdige Resultate bei meiner Arbeit:

ÜBER KIESELSÄURE, ALKALI- UND ERDALKALI-SILIKATE.

(Nach Versuchen von Herrn E. H. Kanter.)

Ein systematisches Studium der Siliciumverbindungen ist sehr wünschenswert, sowohl aus wissenschaftlichen Gesichtspunkten wegen der Stellung des Siliciums im periodischen System, als auch wegen der technischen Bedeutung vieler seiner Salze. Diese Stellung im System der Elemente kennzeichnet es zwar als nächsten Verwandten des Kohlenstoffes, doch bleibt diese Beziehung eine mehr äusserliche, wenn man die Eigenschaften der Siliciumverbindungen schärfer prüft; dann stellt sich ein ausgeprägter Gegensatz zum Kohlenstoff heraus, der für grosse Klassen, namentlich der Silikate, weit engere Beziehungen zu den Gliedern benachbarter Gruppen, dem Bor und Stickstoff, dem Aluminium und Phosphor, erkennen lässt. Während nämlich für die Chemie des Kohlenstoffes der Reichtum, die Beständigkeit und hohe Polymerisierbarkeit der Wasserstoffverbindungen das Kennzeichen bildet, dagegen nur eine Säure bekannt ist von flüchtiger und unbeständiger Art, sind die Siliciumwasserstoffe nur bis Si_2H_6 bekannt und sehr unbeständig, und die Mannigfaltigkeit und Polymerisierbarkeit kommt hier durchaus den äusserst beständigen Säuren zu.

Hierdurch erhält man zwei getrennte Gruppen von Siliciumverbindungen, deren eine mit der organischen Chemie, d. h. derjenigen der Nicht-elektrolyte, deren andere mit der der Elektrolyte in enger Beziehung steht. Daher kann man sich beim Studium der Siliciumverbindungen an diese beiden so gut bearbeiteten Gebiete anschliessen und die auf ihnen gewonnenen Anschauungen und Methoden mit bestem Erfolge herübernehmen.

Dabei steht man einer äusserst umfangreichen Litteratur gegenüber, welche ich folgendermaassen einteilen und kennzeichnen möchte:

1. Organische Siliciumverbindungen, dargestellt im Bestreben, eine der organischen Chemie entsprechende Siliciumchemie zu begründen. Dabei wurde aber vorerst nur der Ersatz von Wasserstoffatomen in Silicium-Wasserstoffen oder -Hydroxyden durch organische Radikale erreicht, was an sich nichts Ungewöhnliches ist. Erst der Ersatz durch Silicium-Wasserstoffreste würde die Analogie vollenden. Indessen sind die erhaltenen Verbindungen hochinteressant und sehr wichtig zur Aufklärung konstitutiver Fragen. Planmässige Ergänzung und Durcharbeitung ist notwendig.

2. Ultramarin: Abgesondertes, wissenschaftlich noch ungeklärtes Gebiet mit zahlreichen wertvollen Beobachtungen; erst nach eingehendem Studium der Silicium-Schwefelverbindungen ist eine Aufklärung möglich.

3. Abkömmlinge der Fluorsilicium-Wasserstoffsäure: Gut bearbeitetes Spezialgebiet, durch physikalisch-chemische Messungen zu ergänzen.

4. Metallurgie = spezielle Chemie des metallischen Siliciums, in neuerer Zeit wieder mehr in Angriff genommen.

5. Chemie der Silikate:

a) Wissenschaftliche Arbeiten: Zerstreut, teils zufällige Untersuchungen nebenbei ausgeführt bei anderen Arbeiten, teils Spezialabhandlungen, z. B. über Glas.

b) Technische Arbeiten: Unübersehbare Menge, von allerlei Gesichtspunkten und zu den verschiedensten Zwecken unternommen; durchaus Spezialarbeiten mit ausgesprochenem Hang zur Aufstellung von Spezialtheorien; infolge mangelnder Litteraturkenntnisse zahlreiche Wiederholungen und Neuentdeckungen; reiche und wichtige Fundgrube für Einzelthatsachen und Beobachtungen. Hauptgebiete: keramische, Thon-, Glas-, Cement-Industrie, Schlackenkunde.

6. Mineralogie: Sehr wichtig zum Vergleich künstlicher und natürlicher Silikate und deren Zersetzung; die Konstitutionsformeln sind mit Vorsicht zu gebrauchen, zumal sie vielfach nur als Rechenformeln aufgestellt sind.

Die Fülle dieser Litteratur wirkt wegen der fehlenden Systematik verwirrend. Die Aufstellung einer solchen ist auch zur Zeit noch nicht möglich, da kaum ein Gebiet vorliegt, auf dem sich nicht direkt widersprechende oder doch unvereinbare Angaben über an sich unzweideutige Beobachtungen vorfinden. Daher muss zuerst eine genaue Nachprüfung, besonders der Reaktionsbedingungen, erfolgen.

Eine derartige zielbewusste Bearbeitung muss natürlich von den allereinfachsten Verbindungen ausgehen. Dabei zeigt sich nun die merkwürdige Thatsache, dass gerade diese am allerwenigsten studiert, ja zum grossen Teil noch gar nicht dargestellt worden sind, während über die kompliziertesten oder deren Gemenge Dutzende von Abhandlungen vorliegen. Die gleiche Erscheinung bemerkt man auf zahlreichen anorgani-

schen Gebieten als notwendige Folge einer nicht systematischen Bearbeitung.

Ich habe nun in erster Linie das Studium der Kieselsäure, der Alkali- und Erdalkali-Silikate in Angriff genommen; die experimentelle Bearbeitung führte Herr E. H. Kanter¹⁾ aus.

Die Kieselsäure selbst ist Gegenstand vieler Untersuchungen seit über 100 Jahren gewesen; trotzdem birgt ihr Verhalten noch viele Rätsel. Sie kommt in drei Formen vor:

1. der festen mit drei Modifikationen: Quarz, Tridymit, Opal;

2. der gallertigen mit veränderlichem, unbestimmtem Wassergehalt;

3. der sogen. kolloidalen, flüssigen.

Für alle wird ein mehr oder weniger polymerer Zustand angenommen, entsprechend der Pyroform: $R_3 \equiv Si - (O \cdot Si R_2)_n - O - Si \equiv R_3$ ²⁾. Für das Molekulargewicht werden Beträge bis zu 49000 angenommen, was also 320 Molekeln für die Anhydridform $(SiO_2)_n$ und 630 für die hydratische $Si_n \cdot O_{n-1} \cdot (OH)_{2n+2}$ als obere Grenze bedingen würde. Hochpolymere Säuren nimmt die Mineralogie an, möglich sind dieselben bei gewissen Alkalisilikaten; mindestens Disilikate $Si_2O_5R_2$ oder ähnliche bestehen wahrscheinlich in wässriger Lösung, doch sind auch Orthosilikate bekannt, z. B. Olivin Mg_2SiO_4 , Phenakit Be_2SiO_4 , Diopas Cu_2SiO_4 . Welche der zwischen SiO_4R_4 und $(SiO_2)_nR_n$ denkbaren zahllosen Formeln im einzelnen Fall zutreffen, ist noch vollkommen unentschieden.

Auf alle Fälle durfte man annehmen, dass in der flüssigen kolloidalen Säure oder in den Gallerten die „kürzeste SiO_2 -Kette“ vorliegen würde, so dass man daraus auch sicher die einfachsten Salze erhalten konnte. Zur Gewinnung dieser Säure wurde zuerst reines Natriumsilikat hergestellt. Dabei diente Wasserglas nur zur Bereitung reiner, fester Kieselsäure, die dann im Verhältnis 1 SiO_2 : 2 $NaOH$ gelöst wurde. Wenn man gleich Wasserglas zerlegt, so hat man keine genau umschriebenen Versuchsbedingungen, da es vermutlich ein Gemenge verschiedener, sicher aber ein Salz hoher Pyrosäuren ist.

Die Versuche, aus den mit hinreichenden Mengen Salzsäure versetzten verdünnten Natrium-

1) Dissertation, Erlangen 1902.

2) R = einwertiges Radikal.

silikatlösungen die kolloidale Säure zu erhalten, ergaben nun das sehr unerwartete Resultat, dass eine solche kolloidale Form gar nicht besteht.

Graham¹⁾, ihr Entdecker giebt an, dass man durch Dialyse in sechs bis acht Tagen aus der umgesetzten Lösung die reine Kieselsäurelösung erhalte, die sich bis zu 16% an SiO_2 durch Einkochen konzentrieren lasse; an der Luft oder durch einige Blasen Kohlensäure koaguliert sie. Andere Forscher konnten nur geringere Konzentrationen erhalten; bei einigen gelang die Koagulation mit wenig Ammoniak, nicht aber mit CO_2 ; ähnliche Widersprüche finden sich vielfach.

Es stellte sich nun heraus, dass die Herstellung reiner Lösungen eine sehr schwierige Sache ist. Nach acht bis zehn Tagen ist zwar Chlor aus dem Dialysator verschwunden, keineswegs aber das Natron, das durch die Flammenfärbung sofort erkannt wird. Erst nach drei bis vier Wochen beginnt diese zu verschwinden, und erst nach sechs Wochen bei täglichem Wechsel des Wassers liegt eine ungefähr reine Lösung vor. Die Umsetzung liefert also ein alkalihaltiges Produkt und die Gleichung: $Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SiO_3$ ist falsch. Die reine Lösung zeigt nun folgende Eigenschaften: sie ist scheinbar unbegrenzt haltbar, koaguliert weder durch CO_2 oder Säuren, noch durch Ammoniak oder Alkalien, kann aber nicht über 1½% SiO_2 ²⁾ durch Kochen konzentriert werden, da sie hier plötzlich und schnell gerinnt. Setzt man aber zu 100 ccm der etwa 1½prozentigen Lösung nur 1 Tropfen Alkali oder Salzsäure, so kann man auf etwa 4% und proportional dem Zusatz höher konzentrieren. Ähnliches hat bisher nur Grimmaux³⁾ beobachtet, der durch Kochen des Esters $Si(OCH_3)_4$ eine chlor- und natronfreie Lösung gewann, die nicht über 2,8% konzentrierbar war und mit Kohlensäure auch nicht koagulierte. Zur Kontrolle seiner Angaben

wurde $Si(OC_2H_5)_4$ durch Kochen mit reinem Wasser verseift; als man auch nach Verschwinden jedes Alkoholgeruches weiter kochte, koagulierte die noch nicht einprozentige Lösung plötzlich; das Filtrat enthielt nur 0,1% SiO_2 . Als es zur Bestimmung der Leitfähigkeit mit platinieren Elektroden in Berührung stand, sank der Widerstand schnell, und die Elektroden rochen intensiv nach Aldehyd; beim Glühen färbte sich der Trockenrückstand des Filtrates vorübergehend relativ stark, die Gallerte schwach bräunlich, so dass also auch hier keine reine, sondern eine alkoholhaltige oder organisch saure Lösung vorlag.

Dialysiert man Lösungen mit etwa 1½% SiO_2 sechs Wochen, so fällt eine feine Gallerte aus, die in der Flüssigkeit gar nicht sichtbar ist, sie nur etwas opalisierend macht, aber auf dem Filter zurückbleibt; die Filtration geht sehr langsam, und das Filtrat enthält kaum 0,05% an SiO_2 . Doch sind darin stets die Verunreinigungen angereichert, so dass man auf ½ bis 1½%, je nach der Menge derselben, konzentrieren kann. Die Gallerten sind beträchtlich reiner! Kocht man sie wiederholt mit viel Wasser aus, so schlämmen sie sich darin auf, so dass eine Lösung vorgetäuscht wird, bleiben aber auf dem Filter zurück; die Filtrate enthalten nicht über 0,05% SiO_2 und scheinen mit der Zahl der Abkochungen zunehmend weniger konzentrierbar zu sein. Alle Angaben gelten nur für Produkte, die unter Ausschluss von Glas und Laboratoriumsdämpfen in täglich gewechseltem destilliertem Wasser mindestens sechs Wochen dialysiert worden sind; sie stellen nur obere Grenzzahlen vor.

Um schnell reine Kieselsäure zu erhalten, koaguliert man daher 5% SiO_2 enthaltende reine Natriumsilikat-Lösungen, die mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt wurden, in der Wärme, dekantiert mehrmals, dialysiert die Gallerte acht bis zehn Tage lang in Schläuchen bei täglich zweimal gewechseltem Wasser, filtriert und kocht drei- bis viermal mit viel Wasser aus.

Aus diesen und vielen anderen Versuchen ergibt sich zweifellos, dass eine Lösung von Kieselsäure um so viel weniger konzentriert werden kann, je reiner sie ist. Fügt man aber nur geringe Mengen Alkali oder Säure oder auch organische Körper hinzu, so kann man die

1) Ann. 121, 36.

2) Eine im vorher beschriebenen Apparat in fließendem, destilliertem Wasser acht Wochen dialysierte, noch reinere Lösung nicht über 0,6%; diese Lösung gerinnt dabei nicht, sondern scheidet Kieselsäure in Platten aus; der Trockenrückstand enthält organische Stoffe, stammend von Algen, die in Erlangen ohne komplizierte Apparatur nicht ganz ferngehalten werden können.

3) Comptes rendus 98, 1485.

Konzentration auffallend weit treiben. Was bisher als kolloidale Lösung galt, enthielt gar keine reine Kieselsäure, sondern zumeist ein Alkalisalz, seltener eine salzsaure oder organische Verbindung (Grimaux). Daher konnten diese Lösungen auch von CO_2 , bezw. Ammoniak gefällt werden. Man kann sie leicht künstlich erhalten, indem man reine Kieselsäurelösungen oder Gallerten mit geringen Mengen Alkali, Säure und dergl. kocht. Die Widersprüche der Forscher sind nun auch erklärt. Je nach der zufälligen Dauer der Dialyse mussten mehr oder weniger reine Produkte ¹⁾ entstehen, die sich entsprechend mehr oder weniger weit konzentrieren liessen. Besonders störend musste früher — die Arbeiten gehen von 1850 bis 1865 — die Abgabe von Alkali aus dem Glase sein, durch welche bei langem Kochen — über 16 Stunden — Gallerte in Lösung ging ²⁾, was in Jenaer Glaskolben nicht geschieht; zudem waren jene Gallerten kaum rein.

Aus allem ziehe ich folgende Schlüsse:

1. Reine Kieselsäure ist sehr schwer löslich, höchstens 1 Mol in 100 Litern;
2. die kolloidale Form der Kieselsäure besteht nicht;
3. was man dafür angesehen hat, sind hochsaure Alkaliverbindungen oder Säuresalze des Siliciumhydroxydes.

Da nun die kolloidale Kieselsäure das erste Beispiel der heute in grosser Zahl bekannten kolloidalen Lösungen ³⁾ ist, unter denen sich zahlreiche Hydroxyde finden, so ist die Frage erlaubt, ob diese Lösungen nicht auch ähnliche Verbindungen und gar keine reinen Stoffe enthalten. Beachtet man nämlich, dass einerseits die von Fremdkörpern sehr reinen Lösungen des Herrn Bredig nur in grosser Verdünnung erhalten werden können, anderseits Herr Paal neuerdings ⁴⁾ bei Gegenwart von Albinsäure kolloidale und beliebig wieder lösliche Metallverbindungen mit bis über 95 % Metallgehalt darstellen konnte, und die übrigen bekannten

Lösungen sich zwischen beide Extreme einordnen, so erhält man eine stetige Reihe, in welcher individuelle Einflüsse, Art und Menge der Komponenten u. s. w. den einzelnen Kolloiden ihren Platz anweisen würden. Bewährt sich diese Anschauung, so wäre diesen merkwürdigen Stoffen ein guter Teil ihres geheimnisvollen Wesens genommen.

Da Kieselsäure durch Zusatz nicht nur von wenig Alkali, sondern auch von wenig Säure, z. B. Salzsäure, in Lösung gehalten werden kann, so folgt daraus, dass

4. Kieselsäure ein deutlich amphoterer Elektrolyt ist. Es müssen sich also Säuresalze des Siliciumhydroxydes $\text{Si}(\text{OH})_4$ oder $\text{SiO} \cdot (\text{OH})_2$ nachweisen lassen. Ueber sie finden sich auch schon Andeutungen. Denn Graham giebt an, dass bei der Dialyse in den ersten 24 Stunden mit Kochsalz zusammen 5 % SiO_2 diffundiert, später aber nichts mehr; bei der Silikatanalyse enthalten die sauren Waschwässer stets etwas Kieselsäure; endlich erleidet man bei der Darstellung fester Kieselsäure aus Wasserglas und Salzsäure beim Auswaschen beträchtliche Verluste.

Es gelang auch, auf zwei Wegen Chlorverbindungen der Kieselsäure nachzuweisen.

Fällt man nicht zu verdünnte, am besten 15 bis 20 % SiO_2 enthaltende Alkalisilikat- oder Wasserglaslösungen mit konzentrierter Salzsäure, dekantiert wiederholt, nachdem mit viel Wasser aufgeköcht wurde, wäscht sorgfältig auf der Nutsche bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, digeriert die feuchte Masse mit konzentrierter HCl etwa eine Stunde auf dem Wasserbad, nutschts ab, wäscht mit Alkohol den Salzsäure-Ueberschuss fort, lässt auf Thonitellern trocknen und erhitzt auf 150° im Trockenschrank, so dass alle anhängende Salzsäure sicher verjagt ist, so erhält man ein körniges, trockenes Pulver. Erhitzt man es im Verbrennungsrohr bis zum Erweichen des Glases, während ein trockener Luftstrom hindurchstreicht, so entweichen mit etwas Wasser etwa 0,4 % Chlor; beim Glühen im Tiegel bleibt es unverändert, giebt aber danach an Wasser beim Kochen noch etwa 1,5 % Chlor ab neben Kieselsäure. Kocht man die getrocknete Masse sogleich mit Wasser, so zeigt sie im Mittel mehrerer Darstellungen etwa 1,8 % Cl . Es handelt sich natürlich um chemische

1) Dass länger dialysierte haltbarer seien, hatte Graham beobachtet.

2) Kühn, Z. pr. Ch. 59 (1853), 1—6.

3) Lottermoser, Ueber anorganische Kolloide. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge 6 (1901), 5. und 6. Heft.

4) Nach einem Vortrag; noch nicht veröffentlicht.

Gleichgewichte, so dass der Cl -Gehalt je nach den Umständen von 1 bis 2% schwankt.

Die Chlorverbindung ist also feuerbeständig, wird aber von Wasser glatt zerlegt. Dies giebt ein einfaches Mittel, die Analysenfehler bei Silikatbestimmungen zu verringern, indem man nach dem Abrauchen mit Salzsäure zwei- bis dreimal mit reinem Wasser abdunstet, wobei die durch Zersetzung der löslichen Chlorverbindungen gebildete Salzsäure entweicht.

Ganz deutlich lässt sich die Bildung durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgen. Als man zu 30 ccm einer 0,15 prozentigen SiO_2 -Lösung 1 ccm = 0,000649 g HCl setzte, fiel der Widerstand von 2500 Ω auf 480 Ω , um innerhalb 15 Minuten auf 634 Ω langsam wieder zu steigen (= 32%); bei Zugabe eines weiteren Kubikcentimeters HCl blieb der Wert konstant auf 245 Ω . Es wurden also anfangs Ionen verbraucht, wie es eine Chlorierung des Siliciumhydroxydes, bei der Wasser entsteht, also H^+ und Cl^- verschwinden, erfordert. Der Versuch zeigt, dass ein Molekularverhältnis $HCl : > 21 SiO_2 : < 42 SiO_2$ in Betracht kommt; der vorstehende ergibt bei 1,8% Cl -Gehalt $HCl : 32,3 SiO_2$ in guter Uebereinstimmung.

Erst nach Abschluss der einschlägigen Versuche stiess ich ganz zufällig auf eine Arbeit von C. J. B. Karsten aus dem Jahre 1826 (Pogg. Ann. 6, 351—361), in der das Bestehen von Säureverbindungen der Kieselerde indirekt abgeleitet wird. Diese, den herrschenden Anschauungen widersprechende Auffassung geriet, wie noch manch andere Arbeit über Silikate aus jener Zeit, vollkommen in Vergessenheit.

Die Untersuchungen über Alkalisilikate sind sehr zahlreich, ebenso die dabei gefundenen Verbindungen, deren Formeln zwischen Li_4SiO_4 und $2 Na_2O \cdot 73 SiO_2 \cdot 8 H_2O$ schwanken. Die Li -, Cs - und Rb -Silikate sind noch wenig studiert. Die Kaliumsilikate unterscheiden sich vielfach in Zusammensetzung und Verhalten von den Natriumsilikaten. Nur von diesen kennt man Krystalle, nämlich von Na_2SiO_3 , das mit 1, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 H_2O beschrieben wird; demnach liegen noch nicht bestimmte Gleichgewichtsverhältnisse vor. Doppelsalze der Kalium- und Natriumsilikate wurden nicht erhalten.

Das Na_2SiO_3 ist schon in relativ konzen-

trierten Lösungen stark hydrolysiert¹⁾, so dass in verdünnten „1 Mol Natrium völlig unverbunden bleibt“²⁾. Der Kieselsäurerest ist aber nicht kolloidal gelöst, sondern es geht mit der Hydrolyse eine Bildung von Pyrosäure Hand in Hand. Demnach ist die Vermutung des Herrn F. Kohlrausch³⁾, dass in Lösung als einfachstes Salz $Na_2Si_2O_5$ ⁴⁾ bestehe, richtig und der Vorgang verläuft nach der Gleichung:

Für die Richtigkeit dieser Anschauung spricht schon die Unmöglichkeit, isomorphe Mischkrystalle von $Na_2SiO_3 + Na_2CO_3$ zu erhalten⁵⁾, die sich bei der nahen Verwandtschaft von Kohlenstoff und Silicium unbedingt bilden müssten, wenn das Anion SiO_3^{--} , ebenso wie CO_3^{--} bestände.

Doch lässt sich auch ein direkter Beweis erbringen. Wenn nämlich Gleichung 2 dem Vorgang entspräche, so müsste H_2SiO_3 in der sogen. kolloidalen Form vorliegen und somit bei der Dialyse zurückbleiben; man müsste also erhebliche Mengen Kieselsäure gewinnen können, da ja fortgesetzt die schnellen Na^+ - und OH^- -Ionen fort diffundieren und daher durch fortschreitende Dialyse nachgebildet werden müssten. Da so wie so die Hälfte Natrium unverbunden bleibt, löste ich Kieselsäure in Natronlauge im Verhältnis 1 $Na : 1 SiO_2$, in der Meinung, dabei $NaHSiO_3$ zu erhalten, aus dem entsprechend:

die Kieselsäure kolloidal entstehen sollte. Nach achtwöchentlicher Dialyse einer 10,3 prozentigen Lösung fanden sich 0,4% SiO_2 vor, der ganze Rest war durch die Membran gegangen⁶⁾. Daher folgt:

1) L. Kahlenberg und A. T. Lincoln, Ch. C. 69 (1898), II, 164.

2) A. Hantzsch, Zeitschr. f. anorg. Chemie 30 (1902), 296.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie 12 (1893), 773—791.

4) Richtiger wohl $Na_2H_2Si_2O_6$, und in konzentrierten demnach $Na_4Si_2O_6$.

5) v. Ammon, Dissertation Göttingen, 1862 (J. S. Steven, Köln).

6) Diese Lösung gelatinierte beim Eindampfen.

5. in der Lösung des Alkalisilikates $1 Na: 1 SiO_2$, also wahrscheinlich $Na_2Si_2O_5$ ist die Kieselsäure ein Krystallöf.

Die vielfach bestrittene Existenz von Ammoniumsilikaten ¹⁾ liess sich durch Leitfähigkeitsmessungen beweisen. Setzte man zu 20 ccm einer 0,15 prozentigen $= 2,5 \times 10^{-2}$ mol. SiO_2 -Lösung kubikcentimeterweise eine $1,31 \times 10^{-4}$ mol. Ammoniaklösung und mass jedesmal die Leitfähigkeit, so ergab der Zahlengang und die zugehörige Kurve bei dem Molverhältnis 1 und 2 $NH_3:SiO_2$ deutliche, bei 3 $NH_3:SiO_2$ ungewisse Aenderungen, so dass über letzteres erst weitere Untersuchungen nötig sind. Da nun hier das Salz einer schwachen Säure mit einer schwachen Basis in verdünnter Lösung vorliegt, nimmt die Gleichgewichtsgleichung die Form an: $\frac{C_{\text{Base}} \cdot C_{\text{Säure}}}{C^2_{\text{Salzionen}}} = K^2$), d. h. der Vorgang ist unabhängig von der Verdünnung. Die Festsetzung hat also allgemeine Gültigkeit, auch für konzentrierte Lösungen.

Sehr wichtige und bemerkenswerte Ergebnisse zeitigte die Untersuchung der Erdalkalisilikate. In reiner Form sind dieselben bisher noch niemals dargestellt worden, denn durch doppelte Umsetzung von Natriumsilikat- und Erdalkalichloridlösungen ³⁾ erhält man stets alkalihaltige — (4,0 bis 10,0 % Na_2O) — Körper, deren Zusammensetzung mit derjenigen der Mutterlauge schwankt. Dem Studium dieser Verbindungen musste daher dasjenige der reinen Silikate vorausgehen. Man erhält sie durch Umsetzung reiner Kieselsäure mit reinen Aetzerden in möglichst konzentrierter Lösung als feinkrystallinische Pulver. Die Darstellung der Kalksalze macht Schwierigkeiten; denn in verdünnten Lösungen erleiden die Salze eine teilweise Zersetzung und werden dann scheinbar amorph. Diese amorphen Körper sind dadurch merkwürdig, dass sie umkehrbar Wasser abgeben und aufnehmen in gleicher Art, wie es Herr van Bemmelen für Kieselgelée nachgewiesen hat.

Bei der Darstellung der Baryumsilikate, bei denen naturgemäss die grössten Konzentrationen eingehalten werden können, wurde, wohl zum ersten Male, ein synthetischer Beweis für die konstitutive Verschiedenheit mehr oder minder alter und wasserhaltiger Kieselsäure erbracht. Während nämlich Gallerten immer die Metasilikate der Formel $Me^{II}SiO_3 \cdot xH_2O$ ergaben, auch wenn die Aetzerden in grossem Ueberschuss (bis zu 10 Mol geprüft!) vorlagen, gab eine aus Gallerte entstandene, 16,5 % H_2O enthaltende, feste Kieselsäure das Salz einer Tetrasäure: $(BaO)_3 \cdot (SiO_2)_4 \cdot 4H_2O$.

In Wasser erleiden alle diese Silikate sehr eigentümliche Zersetzungen, die sich, wie schon beim Natriumsilikat erwähnt, deuten lassen, wenn man annimmt, dass neben der Hydrolyse eine Polymerisierung des Säurerestes zu höheren Pyrosäuren einhergeht. Wenn man nämlich diese Körper und weiterhin die entstehenden Bodenkörper planmässig immer wieder mit Wasser kocht und die Laugen wie Bodenkörperproben jedesmal analysiert, so findet man, dass in die Laugen immer zunehmend basischere, in die Bodenkörper zunehmend sauerere Körper eingehen, und schliesslich reine Kieselsäure übrig bleibt; letzteres haben schon viele Forscher festgestellt. So gab z. B. die:

1. Lauge von $(BaO)_3 \cdot (SiO_2)_4 \cdot 4H_2O$: 42 % BaO und 58 % SiO_2 .

10. Lauge von $(BaO)_3 \cdot (SiO_2)_4 \cdot 4H_2O$: 87,2 % BaO und 12,8 % SiO_2 .

1. Lauge von $BaSiO_3 \cdot H_2O$: 56 % BaO und 44 % SiO_2 .

8. Lauge von $BaSiO_3 \cdot H_2O$: 87,5 % BaO und 12,5 % SiO_2 .

Die Aehnlichkeit der Endlaugen trotz der Verschiedenheit des Ausgangsmaterials ist augenfällig. Strontium- und Calciumsilikate verhalten sich ganz ähnlich.

Aus den entstehenden Laugen werden durch Einkochen oder mit Alkohol Körper erhalten, welche der Formel des Metasilikates entsprechen, aber amorph zu sein scheinen.

Im Gegensatz zu den durch doppelte Umsetzung erhaltenen Alkali-Erdalkalisilikaten und den amorphen Zersetzungsprodukten sind die reinen, krystallisierten Meta- oder Pyrosilikate sehr beständig, besonders auch gegen Kohlensäure.

1) Liebig, Annalen **153** (1859), 723.

2) van't Hoff, Vorlesungen, 2. Aufl., **1**, 130.

3) v. Ammon, l. c. Lefort, Jahresbericht **1861**, 205; Le Chatelier, Comptes rendus **92**, 931; Pisani, Comptes rendus **83**, 1056.

Die beim Studium der Erdalkalisilikate gewonnenen Ergebnisse sind nach mehreren Richtungen hin bedeutsam.

1. Sie zeigen, dass es bei denselben ganz unstatthaft ist, Umsetzungen bei Gegenwart von Wasser in irgend einer Gleichung auszudrücken, ohne die Laugen zu berücksichtigen. Sehr viele einschlägige Arbeiten, z. B. über Cemente, werden dadurch stark entwertet, soweit nicht lediglich die Beobachtungen in Betracht kommen.

2. Denn die Aufstellung solcher Umsetzungs-gleichungen a priori ist ganz unmöglich, weil bisher die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Lauge und Bodenkörper hier noch gar nicht festgestellt worden sind. Meine Angaben gelten nur für reine Silikate — bei Gegenwart von Alkalien u. s. w. ändern sich die Verhältnisse stark —, sind aber für die einschlägigen Vorgänge immerhin vorbildlich.

3. Die Mineralogie und Geologie kann den Beobachtungen vielfache Anregungen entnehmen.

4. Die überall zu findende Angabe, nur die Alkalisilikate seien löslich, ist unzutreffend.

5. Zwischen Erdalkali-Karbonaten und -Silikaten zeigt sich eine Aehnlichkeit darin, dass die sauern — Bikarbonate — Salze in Lösung, die neutralen im festen Zustande beständiger sind. Daher muss kieselsaures Wasser Silikate lösen.

6. Diese Erscheinung zeigen auch Alkalisilikate, daher besteht in Lösung keine Isomorphie mit Karbonaten, wohl aber im Schmelzfluss.

Ich könnte Ihnen noch eine Reihe Beobachtungen und Schlussfolgerungen mitteilen, habe mich aber auf das Wichtigste und allgemein Interessante beschränkt. Ich muss Sie daher bitten, die Einzelnachweise in den Abhandlungen nachzulesen, welche ich im Laufe dieses Jahres zu veröffentlichen gedenke. Besonders reiche Ausbeute erhoffe ich dabei von physikalisch-chemischen Messungen.

Diskussion.

Herr Foerster-Dresden: Ich möchte darauf hinweisen, dass es auch mit gewöhnlichem Wasserglas, also mit viel saureren Silikaten gelingt, sie

durch systematische Behandlung mit Wasser in Kieselsäure und Alkali zu spalten.

Herr Jordis-Erlangen: Jawohl!

Herr Dr. R. Zsigmondy-Jena: ÜBER KOLLOIDALE LÖSUNGEN¹⁾.

Graham hat in seiner klassischen Untersuchung über Kolloide den Begriff Kolloidal-Lösung aufgestellt. Er verstand darunter diejenigen Lösungen fester, meist amorpher Körper, welche sich von den Lösungen der Krystalloide dadurch unterscheiden, dass sie durch Membranen nicht oder nur sehr langsam diffundieren. Zu den kolloidalen Lösungen zählte Graham diejenigen der Kieselsäure, Zinnsäure, des Eisenoxides, Leimes, die Lösung von Berlinerblau u. s. w.

Wie Linder und Picton zeigten, kann man die kolloidalen Lösungen der Sulfide in den

verschiedenartigsten Zerteilungsarten herstellen und so allmähliche Uebergänge zu den grob mechanischen Suspensionen nach oben, zu den Lösungen mit osmotischem Druck und Diffusionsvermögen nach unten erhalten.

Wie schon aus dieser Arbeit hervorgeht und auch von anderen Autoren, wie Lobry de Bruyn¹⁾, Hardy²⁾, Bredig³⁾, Donnan⁴⁾, hervorgehoben wurde, kommen bei kolloidalen Lösungen Teilchengrößen in Betracht, deren obere Grenze unter dem Auflösungsvermögen des Mikroskops liegt, deren untere aber noch nicht genau festgestellt ist.

Bedenkt man nun, dass der geringe osmotische Druck, welchen Kolloidlösungen zeigen, resp. die geringe beobachtete osmotische Tren-

1) Die durch Zeitmangel bedingte unfreiwillige Kürzung meines beabsichtigten Vortrages hatte zur Folge, dass die gekürzte Darstellung durchaus nicht in der Form gegeben wurde, welche sie bei genügendem Zeitaufwande erhalten hätte. Ich gebe daher hier einen neuen Auszug aus meinem Manuskripte mit Hinzulassung des Nebensächlichen, mit einigen erläuternden Zusätzen und behalte mir die eingehendere Besprechung der Versuchsergebnisse für später vor.

1) Rec. d. trav. chim. d. P. B. 1900, 19, 236.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 1900, 33, 385.

3) Anorganische Fermente, Leipzig 1901, 21.

4) Zeitschr. f. physik. Chemie 1901, 37, 735.