Ueber Silicopropionsäure und ihren Aether; von C. Friedel und A. Ladenburg.

Der Ausgangspunkt zur Darstellung dieser Verbindungen ist ein Körper, den Friedel und Crafts *) vor mehreren Jahren entdeckt haben und den sie *Monochlorhydrin des Kieselsäureäthers* nannten, indem sie ihm die Formel $\text{SiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ beileigten. Wir glauben heute dafür den Namen *Triäthylkieselsäurechlorid* vorschlagen zu dürfen, und erwähnen zunächst, daß diese Substanz durch Erhitzen von 1 Mol. Chlorsilicium mit 3 Mol. Kieselsäureäther nach der Gleichung

erhalten wurde. Uebrigens entstehen gleichzeitig chlorreichere und chlorärmere Producte, aus denen man diese Verbindung durch mehrfaches Fractioniren als eine bei 156° siedende Flüssigkeit erhält.

Es lag nahe, zur Darstellung dieses Körpers einen einfacheren Weg einzuschlagen, d. h. ihn direct aus Chlorsilicium und einer zur Bildung von Kieselsäureäther ungenügenden Menge absoluten Alkohols darzustellen, nämlich nach der Gleichung

Zur Ausführung der Reaction verfährt man ähnlich wie bei der Darstellung des Kieselsäureäthers: man läßt den Alkohol langsam zu dem in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben befindlichen Chlorsilicium tropfen und destillirt nach Beendigung der Reaction. Auch hier ist das Rohproduct ein Gemenge von mehreren Chloriden mit etwas Kieselsäureäther, das aber zum größten Theil aus dem gewünschten Körper besteht. Die beste Methode zur Dar-

*) Ann. chim. phys. [4] IX.

stellung dieser Verbindung liegt übrigens in einer Vereinigung beider Verfahren; man behandelt 1 Mol. Chlorsilicium mit 3 Mol. absolutem Alkohol, destillirt nach Beendigung der Reaction zur vollständigen Verjagung der gebildeten Salzsäure und erhitzt das Product im zugeschmolzenen Kolben mehrere Stunden auf 160°. Nach dem Erkalten wird fractionirt und so eine sehr gute Ausbeute an Triäthylkieselsäurechlorid erhalten. Bei allen Operationen ist die Feuchtigkeit der Luft sorgfältig zu vermeiden, wegen der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung.

Während eine Vertretung des Chlors dieses Körpers durch sauerstoffhaltige Gruppen wenig Schwierigkeiten bietet, so beobachtet man fast das Gegentheil, sobald es sich um die Einführung von Kohlenwasserstoffradicalen handelt. In dieser Beziehung zeigt das Triäthylkieselsäurechlorid die größte Aehnlichkeit mit der Muttersubstanz, dem Chlorsilicium. Auf beide Verbindungen ist Zinkäthyl in der Kälte ohne Einwirkung; es tritt sogar keine Reaction ein, wenn man auf den Siedepunkt der Flüssigkeiten erhitzt. Bekanntlich haben deshalb Friedel und Crafts *) die Darstellung des Siliciumäthyls in zugeschmolzenen Gefäßen ausgeführt. Wir sind hier in anderer Weise verfahren; wir haben dadurch eine Einwirkung erzielt, daß wir Natrium zu dem Gemenge von Triäthylkieselsäurechlorid und Zinkäthyl setzten.

Zweckmäßig führt man die Reaction in folgender Weise aus. Man mischt das Chlorid mit dem Zinkäthyl in einem mit └ Rohr und aufsteigendem Kühler versehenen Kolben und zwar im Verhältniß von 2 Mol. des ersteren zu 1 Mol. des letzteren. Das Natrium wird dann in kleinen Stückchen hinzugesetzt, und zwar im Ganzen eine dem Chlor äquivalente

*) Compt. rend. LVI, 590.

Menge. Bei gelindem Erwärmen beginnt die Reaction, welche durch eine Anfangs geringe, später lebhafter werdende Gasentwicklung bemerklich wird; manchmal wird dieselbe so heftig, daß Kühlung nothwendig wird. Gleichzeitig überzieht sich das Natrium mit einer Kruste von Zink, während ein anderer Theil desselben in Chlorverbindung verwandelt wird. Die Gase sind bei beginnender Reaction stark chlorhaltig, zuletzt entweichen nur noch Kohlenwasserstoffe.

Sobald die Gasentwicklung aufgehört hat, unterbricht man die Operation und destillirt. Dabei scheidet sich metallisches Zink aus, weshalb man, wenn über freiem Feuer erhitzt werden soll, dünnwandige Gefäße benutzen muß. Hierzu eignen sich vorzüglich die „matras d'essayeurs“, birnenförmige Gefäße mit langem Halse, welche in der französischen Münze in häufigem Gebrauche sind.

Das Destillationsproduct wird mehrfach fractionirt. Anfangs geht etwas unzersetztes Zinkäthyl mit kleinen Mengen eines gegen 80° siedenden Kohlenwasserstoffs gemengt über; zwischen 155 und 165° bleibt das Thermometer einige Zeit constant, dann kommen höher siedende rauchende Flüssigkeiten von eigenthümlichem Geruch, während eine schwarze Masse zurückbleibt. Nach einigen Destillationen verschwindet das hochsiedende Product, und da auch das Zinkäthyl leicht getrennt werden kann, so gelangt man bald, namentlich bei Verarbeitung größerer Mengen, zu einer constant zwischen 158 bis 159° siedenden Flüssigkeit, während über und unter dieser Temperatur nur geringe Mengen gewonnen werden.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung ergiebt sich aus den folgenden Analysen.

- I. 0,2837 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd $0,5216 \text{ CO}_2$ und $0,2771 \text{ H}_2\text{O}$.
- II. 0,2358 Grm. Substanz gaben $0,4357 \text{ CO}_2$ und $0,223 \text{ H}_2\text{O}$.

III. 0,2305 Grm. Substanz gaben 0,4207 CO_2 und 0,2250 H_2O .

IV. 0,2664 Grm. Substanz mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr erhitzt gaben 0,083 SiO_2 .

In 100 Theilen :

	gefunden				berechnet für $\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
	I.	II.	III.	IV.	
C	50,13	50,38	49,78	—	50,00
H	10,85	10,50	10,84	—	10,42
Si	—	—	—	10,64	15,10.

Der erhaltene Körper ist mithin aus dem Chlorid durch Vertretung des Chlors durch Aethyl entstanden, und wir schlagen für denselben den Namen *Orthosilicopropionsäureäther* vor, denn er ist homolog mit einer früher von uns dargestellten Verbindung, dem *Orthosiliciumameisensäureäther* *) und wir behalten den Namen *Orthosiliciumpropionsäureäther* für eine Substanz von der Formel $\text{Si}_3\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ vor.

Die Richtigkeit der angenommenen Formel ergibt sich auch aus der folgenden, nach Dumas' Methode ausgeführten Dampfdichtebestimmung.

Gewicht der Substanz	1,0558
Temperatur der Waage	14°
Temperatur des Oelbades beim Zerschmelzen	211°
Barometerstand	764 MM.
Volum des Gefäßes	273 CC.
Zurückgebliebene Luft	0,25 CC.

Daraus berechnet sich die Dampfdichte 199,8, während die Formel $\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 192,0 ($\text{H} = 2$) verlangt.

Der neue Aether ist eine farblose, angenehm nach Campher riechende, bei 158°,5 siedende Flüssigkeit. Er ist in Wasser unlöslich, mischt sich aber mit Alkohol und Aether. Sein spec. Gewicht bei 0° ist 0,9207. In seinem chemischen Verhalten steht derselbe zwischen dem Siliciumäthyl und dem Kieselsäureäther. Er wird durch die Feuchtigkeit der Luft weit

*) Diese Annalen CXLIII, 118.

schwieriger zerlegt als der letztere; selbst nach mehrtägigem Stehen an der Luft war keine Veränderung wahrnehmbar, während der Kieselsäureäther schon nach 24 Stunden in eine Gallerte verwandelt ist. Von dem Siliciumäthyl, dem er im Geruch gleicht, unterscheidet er sich wesentlich durch seine momentane Zersetzung durch concentrirte Schwefelsäure, während diese das Siliciumäthyl nicht angreift. Durch alkoholisches Kali oder Ammoniak wird der Silicopropionsäureäther nur unvollständig zersetzt. Weiter unten kommen wir auf diese Reaction zurück.

Was die Entstehungsweise des neuen Körpers betrifft, so glauben wir dieselbe nicht ausschliesslich der einfachen Gleichung

zuschreiben zu dürfen, schon deshalb, weil die Ausbeute an Silicopropionsäureäther dieser Gleichung nicht entspricht und weil darin die Rolle des Natriums und die auftretenden Gase unberücksichtigt bleiben. Die letzteren verdanken wohl ihre Entstehung einer secundären Reaction, welche durch die folgende Gleichung versinnlicht wird :

wo der freiwerdende Sauerstoff von dem Natrium oder dem Zinkäthyl aufgenommen wird.

Zu Gunsten dieser Ansicht spricht die Anwesenheit von Kieselsäure im Destillationsrückstand, ferner die Zerlegung des Diäthylkieselsäurechlorids (früher Dichlorhydrin des Kieselsäureäthers genannt) $\text{SiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ durch Zinkäthyl, welche wir studirt haben. Die Reaction beginnt hier nach dem Erhitzen auf den Siedepunkt und ist sehr lebhaft. Grofse Mengen von Chloräthyl entweichen und die zurückbleibende Masse erstarrt nach wenigen Minuten zu einer schwammigen Masse von Kieselsäure, welche von Zinkäthyl durchtränkt ist. Eben so

verläuft die Reaction bei Gegenwart von Natrium, so daß sie durch die folgende Gleichung dargestellt werden kann :

Ein anderer Theil des Triäthylkieselsäurechlorids wird wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen zerlegt :

wobei wir annehmen, daß sich der Körper $\text{Si}(\text{ZnC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ bei der Destillation in $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und freies Zink zerlegt.

Was die Ausbeute an dem neuen Aether betrifft, so beträgt sie ungefähr 33 pC. des angewandten Chlorids; es wurden z. B. bei einer Operation aus 85 Grm. des Chlorids 28 Grm. zwischen 157 und 160° und 6 Grm. von 160 bis 165° siedendes Product erhalten, woraus hervorgeht, daß ein großer Theil des Triäthylkieselsäurechlorids nach Gleichung 2) zerlegt wird.

Wir müssen hier hervorheben, daß bei mehreren Operationen unter Bedingungen, die wir nicht genau ermitteln konnten, eine Flüssigkeit entsteht, die nahezu denselben Siedepunkt zeigt, aber mehr Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, wie folgende Daten beweisen, welche von Producten verschiedener Darstellungen herrühren.

- I. 0,2755 Grm. Substanz gaben 0,5193 CO₂ und 0,2712 H₂O.
- II. 0,254 Grm. Substanz gaben 0,4795 CO₂ und 0,248 H₂O.
- III. 0,2304 Grm. Substanz gaben 0,433 CO₂ und 0,224 H₂O.
- IV. 0,1712 Grm. Substanz gaben 0,3238 CO₂ und 0,167 H₂O.
- V. 0,2183 Grm. Substanz gaben 0,4068 CO₂ und 0,211 H₂O.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	51,40	51,45	51,2	51,58	50,80
H	10,93	10,84	10,79	10,84	10,72

In einer Operation, wo wir auf 1 Mol. des Chlorids 1 Mol. Zinkäthyl einwirken ließen, erhielten wir ein zwischen

155 und 156^o siedendes Product, dessen Analyse folgende Resultate lieferte.

0,163 Grm. Substanz gaben 0,3182 CO₂ und 0,162 H₂O.

In 100 Theilen :

	gefunden	berechnet für die Formel Si(C ₂ H ₅) ₂ (OC ₂ H ₅) ₂
C	53,20	54,5
H	11,04	11,3

Danach scheint es, als ob das Zinkäthyl gleichzeitig eine reducirende Wirkung ausübe und die kohlenstoffreicheren Flüssigkeiten ein Gemenge von Silicopropionsäureäther mit der Verbindung Si(C₂H₅)₂(OC₂H₅)₂ darstellten. Zu Gunsten dieser Ansicht spricht die Einwirkung des Zinkäthyls auf das Aethylkieselsäuretrichlorid SiCl₃(OC₂H₅), früher Trichlorhydrin des Kieselsäureäthers genannt, über welche wir zunächst berichten wollen. Werden die beiden Körper im Verhältniß von 3 zu 2 Mol. im zugeschmolzenen Rohr auf 160 bis 170^o mehrere Stunden erhitzt *), so entweichen beim Oeffnen Ströme von brennbaren Gasen und der Rückstand erstarrt zu einer schönen krystallinischen Masse (offenbar eine Zinkverbindung). Durch vielfaches Fractioniren erhält man aus der letzteren neben Zinkäthyl eine zwischen 152^o,5 und 154^o,5 siedende Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist und einen angenehmen Geruch besitzt.

Die Analyse gab folgende Daten :

- I. 0,2090 Grm. Substanz gaben 0,5110 CO₂ und 0,2520 H₂O.
- II. 0,1437 Grm. Substanz gaben 0,3515 CO₂ und 0,1804 H₂O.

In 100 Theilen :

	gefunden		berechnet für Si(C ₂ H ₅) ₄
	I.	II.	
C	66,67	66,71	66,66
H	13,40	13,94	13,88.

*) Beim Erhitzen in offenen Gefäßen findet selbst bei Zusatz von Natrium keine Einwirkung statt.

Der Körper hat also die Zusammensetzung des Siliciumäthyls, dessen Eigenschaften er auch sonst theilt. Er besitzt denselben Siedepunkt, denselben Geruch und wird wie dieses weder durch concentrirte Schwefelsäure, noch durch concentrirte Kalilauge angegriffen. Ein Zweifel an der Identität kann daher nicht bleiben, und die Reaction wird verständlich, sobald man annimmt, dafs das Zinkäthyl nicht nur einen Austausch der Chloratome gegen Aethylgruppen bewirkt, sondern gleichzeitig eine Sauerstoffentziehung verursacht :

Wie bereits bemerkt wird der Silicopropionsäureäther durch alkoholische Kalilauge nur unvollständig zerlegt. Wird derselbe aber mit einer sehr concentrirten wässerigen Kalilösung erhitzt, so dafs die gebildeten Dämpfe condensirt und zurückgeleitet werden, so entsteht plötzlich eine heftige Reaction, die nach wenigen Minuten beendet ist. Der Aether hat sich zersetzt und es sind zwei Schichten entstanden, die sich beide in Wasser unter Zurücklassung weniger Oeltropfen lösen. Wird durch Salzsäure neutralisirt und dann Ammoniak zugesetzt, so entsteht ein weifser flockiger Niederschlag, der filtrirt und getrocknet wird. Derselbe hat das Aussehen von Kieselsäure, unterscheidet sich aber sehr wesentlich von dieser durch sein Verhalten beim Erhitzen. Er verbrennt unter Hinterlassung eines schwärzlichen Rückstandes, der neben Kohle aus Kieselsäure besteht.

Der aus dem Aether durch Zersetzung mit Kali erhaltene Körper ist also keine Kieselsäure, wenn er dieser auch nahe steht. Er ist eine kohlenstoffhaltige Verbindung, weshalb es uns sehr wahrscheinlich wurde, dafs er nach folgender Gleichung entstanden war :

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen war es nothwendig, die Zusammensetzung der Substanz festzustellen. Sie wurde deshalb nach dem Trocknen bei 100° analysirt und gab dabei Zahlen, die den von der Formel $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$ geforderten nahe kamen, also zeigten, daß die Zersetzung nach obiger Gleichung vor sich gegangen, die analysirte Substanz aber mit etwas Kieselsäure verunreinigt war. Zwei Ursachen konnten die Gegenwart der letzteren herbeigeführt haben, entweder der zur Reaction benutzte Silicopropionsäureäther enthielt kleine Mengen von Kieselsäureäther, oder die Einwirkung des Kali's war zu energisch gewesen und hatte einen Theil in kieselsaures Kali verwandelt. Wir hielten das letztere für wahrscheinlicher und haben deshalb die Zerlegung des Aethers durch andere Körper versucht. Zunächst benutzten wir Phosphorchlorür, das unserer Meinung nach ähnlich wie Chlorsilicium, also nach folgender Gleichung einwirken sollte:

Erhitzt man Orthosilicopropionsäureäther mit Phosphorchlorür im zugeschmolzenen Rohr auf 150° , so geht bei der späteren Destillation fast Alles zwischen 110 und 150° über, ein Beweis, daß Reaction stattgefunden hat; doch ist es nicht möglich, ein annähernd constant siedendes Product abzuscheiden. Wird die Flüssigkeit mit Wasser zusammengebracht, so löst sie sich darin theilweise unter Salzsäurebildung und Abscheidung einer weissen, kieselsäureähnlichen, aber brennbaren Substanz auf, so daß es scheint, als ob eine Zersetzung im Sinne obiger Gleichung eingetreten sei. Wird aber zur Beendigung derselben höher (auf 180 bis 200°) erhitzt, so findet eine tiefergreifende Einwirkung statt. Beim Oeffnen der Röhre entweichen Ströme von Chloräthyl und es bleibt ein fester gelber Körper zurück, der sich an der Luft entzündet, da er kleine Mengen von freiem Phosphor enthält. Nach dem Pulverisiren und Waschen mit Schwefel-

kohlenstoff bleibt eine gelbe amorphe Substanz, die noch phosphorhaltig, aber an der Luft beständig ist. Anfangs waren wir der Ansicht, der Körper habe die Zusammensetzung $\text{PO}_3\text{SiC}_2\text{H}_5$ und sei nach folgender Gleichung entstanden :

Dem ist aber nicht so; denn eine mit siedendem Wasser behandelte Probe reducirt Silbernitrat nicht, erzeugt dagegen mit schwefelsaurer Ammoniakmagnesia einen Niederschlag, enthält also Phosphorsäure. Offenbar hat sich ein Theil des Körpers auf Kosten eines andern Theils oxydirt, so dafs einerseits Phosphorsäure, andererseits freier Phosphor entstanden ist.

Wir haben uns durch zahlreiche Analysen überzeugt, dafs diese Substanz keine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von Phosphorsäure, Silicopropionsäure $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$, Kieselsäure und amorphem Phosphor ist. Einige der erhaltenen Resultate lassen wir hier folgen.

- I. 0,4183 Grm. Substanz gaben nach dem Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure, Auflösen in Wasser und Filtration 0,2711 Rückstand, entsprechend 64,8 pC. Beim Glühen des letzteren hinterblieben 0,2037 Grm. SiO_2 , entsprechend 22,7 pC. Si.
- II. 0,3517 Grm. Substanz gaben bei ähnlicher Behandlung 0,1414 SiO_2 und 0,1665 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 18,7 pC. Si und 13,2 pC. P.
- III. 0,2547 Grm. Substanz gaben 0,1200 SiO_2 und 0,1216 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 21,80 pC. Si und 13,34 pC. P.
- IV. 0,2361 Grm. Substanz gaben 0,1149 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 13,50 pC. P.
- V. 0,3017 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Kochen mit Wasser einen Rückstand von 0,1735. Aus der Lösung wurden erhalten 0,1155 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 10,69 pC. P. Der Rückstand bestand aus Phosphor, Kieselsäure und Silicopropionsäure; er wurde mit Salpetersäure oxydirt und gab dann 0,0214 pyrophosphorsaure

Magnesia, entsprechend 2 pC. P, und 0,1195 SiO_2 , entsprechend 18,48 pC. Si.

VI. Bei der Verbrennung wurden erhalten 16,3 pC. C und 4,6 pC. H.

Beim Erwärmen der gelben Substanz mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbad verschwindet die gelbe Farbe sehr bald, es geht Phosphorsäure in Lösung und es bleibt ein weißer Körper zurück, der Silicium und Kohlenstoff enthält. Derselbe löst sich in warmer Kalilauge und kann nach dem Neutralisiren durch Zusatz von Salmiak oder besser beim Eindampfen wieder abgeschieden werden. Derselbe besitzt dieselben Eigenschaften, wie die bei der Zersetzung des Silicopropionsäureäthers durch Kali gewonnene Substanz; er ist wie diese ein Gemenge von Kieselsäure und Silicopropionsäure, wie folgende Analysen zeigen, deren Material von verschiedenen Darstellungen herrührt.

- I. 0,1463 Grm. Substanz bei 100° getrocknet hinterließen nach dem Glühen 0,1090 SiO_2 .
- II. 0,2424 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben bei der Verbrennung im Platinschiff 0,1840 SiO_2 , 0,2263 CO_2 und 0,1181 H_2O .
- III. 0,2173 Grm. Substanz gaben 0,1645 SiO_2 , 0,1979 CO_2 und 0,1077 H_2O .
- IV. 0,2298 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,2146 CO_2 und 0,1232 H_2O .
- V. 0,2341 Grm. Substanz gaben bei derselben Behandlung 0,2155 CO_2 und 0,1255 H_2O .
- VI. 0,1091 Grm. Substanz gaben bei derselben Behandlung 0,1010 CO_2 und 0,0662 H_2O .
- VII. 0,1789 Grm. Substanz gaben bei derselben Behandlung 0,1678 CO_2 und 0,0962 H_2O .
- VIII. 0,1614 Grm. Substanz gaben bei derselben Behandlung 0,1494 CO_2 und 0,0882 H_2O .

In 100 Theilen :

	gefunden								berechnet für $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	
C	—	25,4	24,8	25,4	25,1	25,2	25,5	25,3	26,66
H	—	5,4	5,4	5,96	5,96	6,7	5,9	6,07	6,66
Si	34,76	35,1	35,3	—	—	—	—	—	31,11.

Eine von Kieselerde freie Silicopropionsäure haben wir erst erhalten, als wir zur Zersetzung des Aethers Chloracetyl benutzten. Friedel und Crafts *) haben gefunden, daß Kieselsäureäther durch Chloracetyl in folgender Weise zerlegt wird :

Dem analog geht die Zerlegung des Silicopropionsäureäthers vor sich, d. h. hier werden bei Anwendung von überschüssigem Chloracetyl die drei OC_2H_5 Gruppen durch Cl vertreten. Die Reaction wurde in zugeschmolzenen Röhren bei 180° ausgeführt. Bei der Destillation wurde eine zwischen 65 und 130° siedende Flüssigkeit erhalten, die wir als ein Gemenge von Essigäther, Silicopropionsäurechlorid $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{Cl}_3$ mit kleinen Quantitäten von ursprünglich angewandtem Material oder Zwischenproducten betrachten. Nach mehreren Rectificationen wurde der zwischen 65 und 80° siedende Theil mit Wasser behandelt, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt, wo er vollständig zwischen 71 und 75° überging. Derselbe besitzt den charakteristischen Geruch des Essigäthers, so daß wir eine Analyse für überflüssig hielten.

Die höher siedenden Fractionen rauchen an der Luft und lösen sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in Wasser auf, wobei neben Salzsäure eine weißse zähe Substanz gebildet wird. Wird nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad von Neuem mit Wasser behandelt, der unlösliche Theil durch Filtriren getrennt und bei 100° getrocknet, so erhält man ein weißes amorphes Pulver, das bei der Analyse folgende Resultate gab :

- I. 0,1895 Grm. Substanz aus Fraction 90 bis 110° gaben 0,1854 CO_2 und 0,1135 H_2O .
- II. 0,1774 Grm. Substanz aus Fraction 90 bis 110° gaben nach dem Glühen im Sauerstoffstrom 0,1182 SiO_2 .

*) Ann. chim. phys. [4] IX.

III. 0,1695 Grm. Substanz aus Fraction 80 bis 90° gaben 0,1627 CO_2 und 0,1004 H_2O .

In 100 Theilen :

	gefunden			berechnet für $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$
	I.	II.	III.	
C	26,68	—	26,18	26,66
H	6,65	—	6,58	6,66
Si	—	31,10	—	31,11.

Die Substanz aus den über 90° siedenden Fractionen ist also chemisch-reine Silicopropionsäure, während die aus niedriger siedenden Theilen noch Spuren von Kieselsäure beigemengt enthält. Wir glauben uns dieß dadurch erklären zu müssen, daß wir annehmen, der zur Zersetzung benutzte Silicopropionsäureäther enthalte kleine Mengen Kieselsäureäther beigemengt, welche durch Erhitzen mit Chloracetyl in Chlorsilicium verwandelt werden. Dieses geht mit den niedrig siedenden Fractionen über, während die höher siedenden Theile davon frei sind.

Die Silicopropionsäure ist im äußeren Ansehen der Kieselsäure sehr ähnlich, unterscheidet sich aber sehr wesentlich von dieser durch ihre Verbrennlichkeit. Beim Erhitzen verglimmt sie, es entweichen brennbare Gase und es hinterbleibt eine graue Masse, die selbst beim Glühen im Sauerstoffstrom nicht ganz weiß wird. Die Substanz löst sich nicht in Wasser, aber beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge. Aus dieser Lösung wird sie wie die Kieselsäure durch verdünnte Salzsäure nicht oder nur unvollständig abgeschieden. Dampft man aber zur Trockne ein, so hinterbleibt ein in Wasser unlöslicher Rückstand, der unveränderte Silicopropionsäure darstellt. Dieselbe ist in concentrirten Sodalösungen selbst beim Kochen nicht löslich, wodurch sie sich von der Kieselsäure unterscheidet. Ihre alkalischen Lösungen werden durch Kohlensäure theilweise gefällt, wäh-

rend ein anderer Theil aus der Lösung durch Eindampfen gewonnen werden kann.

Aus diesen Eigenschaften geht hervor, daß die Substanz den Charakter einer Säure hat, wenn dieser auch nur schwach ausgeprägt ist. Die Darstellung von Salzen war natürlich sehr wünschenswerth und wir haben in dieser Hinsicht viele Versuche gemacht; doch ist es uns nicht gelungen, solche annähernd rein abzuscheiden. Wir wollen deshalb hier nur das hervorheben, was uns von besonderer Bedeutung zu sein scheint.

Die schwach alkalische Säurelösung erzeugt mit vielen Metallsalzen Niederschläge, doch enthalten diese stets Metalloxyd. Unser Augenmerk mußte deshalb darauf gerichtet sein, alkalifreie Silicopropionsäurelösungen zu erhalten. Zur Erreichung dieses Zwecks haben wir unter anderem die Dialyse benutzt. Wir verfahren in der von Graham beschriebenen Weise *) und gelangten so zu einer reinen Lösung von Silicopropionsäure in Wasser. Diese erzeugt mit Blei- und Baryumacetat Niederschläge, welche nach dem Auswaschen mit Bunsen's Pumpe blei- resp. baryumhaltig sind; doch ist es nicht möglich, für dieselben Formeln aufzustellen, da die Mengen des zurückbleibenden Metalls zu gering sind. In dem Bleiniederschlag wurden beispielsweise 10,52 pC. Blei und 30,77 pC. Si gefunden. Uebrigens verhält sich dialysirte Kieselsäure ganz ähnlich. Der in derselben durch essigsaures Blei entstehende Niederschlag gab bei zwei Bestimmungen, bei denen die Verdünnung der dialysirten Lösung sehr verschieden war: 35,95 und 35,54 pC. Si, und 13,81 und 15,32 pC. Blei.

Was die Constitution der Silicopropionsäure betrifft, so ist dieselbe durch die Art ihrer Darstellung vollständig auf-

*) Phil. Trans. 1861, 183.

geklärt und wird durch die Formel $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$ genügend charakterisirt. Danach enthält die Substanz eine Gruppe SiO_2H , analog dem Carboxyl. Sie bildet den ersten Repräsentanten einer Reihe kohlenstoffhaltiger Kieselsäuren, von der einige andere Glieder sich wohl in ähnlicher Weise darstellen lassen. Hervorgehoben soll noch werden, daß die Art ihrer Bildungsweise einen Schlufs auf die chemische Natur des Siliciums erlaubt, welche auch hier wieder im Einklang ist mit den Eigenschaften des Kohlenstoffs. Die vier Aethylgruppen des Orthosilicopropionsäureäthers sind nicht gleichwerthig, drei davon sind durch Sauerstoff an Silicium gebunden, die vierte steht in directer Beziehung zu diesem Element, und diese letzte Gruppe widersteht der Einwirkung von Kali, Phosphorchlorür und Acetylchlorür, während bei diesen Reactionen die drei anderen Aethylgruppen ausgetauscht werden. Wenn auch der Körper $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ einstweilen unbekannt ist, so können wir doch mit Bestimmtheit vorhersehen, daß er sich in dieser Hinsicht ähnlich wie der Orthosilicopropionsäureäther verhalten würde, daß er z. B. durch Kali Propionsäure liefern würde.

Die Existenz der Silicopropionsäure regt die Frage an, ob die Kieselsäure, welche man in den Pflanzenaschen vorgefunden hat, als solche schon in den lebenden Pflanzen vorhanden ist, oder ob sie vielleicht theilweise erst bei der Verbrennung aus silicium- und kohlehaltigen Verbindungen gebildet wird *). So weit wir die Thatsachen übersehen können, läßt sich weder vom physiologischen, noch vom chemischen Standpunkt aus die Möglichkeit des Vorkommens solcher gepaarten Kieselsäuren bestreiten, wenn auch die Frage einstweilen weder im einen, noch im anderen Sinne

*) Vgl. Compt. rend. LXX, 1412.

entschieden werden kann. Wir wollen übrigens darauf hinweisen, daß die Versuche von Sachs *), wonach Pflanzen, welche im Allgemeinen einen bedeutenden Kieselsäuregehalt zeigen, auch ohne denselben aufgezogen werden können, eher zu Gunsten unserer Hypothese sprechen.

Ueber die Anwendung poröser Hohlkegel zum Filtriren; von C. E. Munroe**).

Bei der Gewichtsbestimmung solcher Niederschläge, welche nicht geglüht werden können, die man daher auf gewogenen Filtern sammelt, trocknet und wägt, macht sich der Mifsstand geltend, daß Papierfilter sich nicht wohl über 100° erhitzen lassen ohne Gefahr von Verlust.

Herr Munroe wendet in solchen Fällen statt der Papierfilter poröse Hohlkegel zur Filtration an. Dieselben sind von sehr leichtem und porösem gebranntem Thon (earthenware) verfertigt, mit einem Winkel von etwa 60°.

Ueber den Rand eines gewöhnlichen Glastrichters wird ein Stück Gummischlauch gezogen; der oberhalb des Trichterrandes bleibende Theil des Schlauches spannt sich der Art, daß er in der oberen Trichteröffnung einen Ring bildet. In diesen Ring wird der Hohlkegel gesteckt und der Trichter dann mit der Bunsen'schen Pumpe in Verbindung gesetzt. Wenn der

*) Handbuch der Experimental-Physiologie der Pflanzen, Leipzig 1865, S. 150.

**) Im Auszug aus the American Journal of Science and Arts, Mai 1871.