

mußte unter anderem⁸ die Aufgabe gelöst werden, alle theoretisch möglichen stellungsisomeren X-Substitutionsprodukte der genannten Grundkörper zu ermitteln. Die stellungsisomeren Cyclohexan- und Cyclohexen-Substitutionsprodukte der Summenformeln $C_6H_{11}X$ bis C_6X_{12} und C_6H_9X bis C_6X_{10} sind in Tab. 2 der Mitt. XXVIII^{9b, 10} und Tab. 5 der Mitt. XXXV^{9c} der Reihe „Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen und verwandten Verbindungen“ veröffentlicht worden. Sie wurden mit Hilfe der in Tafel 2 und 3 der Mitt. I dieser Reihe angegebenen Zeich-

⁸ Vgl. auch „Konfigurationsmethoden“, I. c. ^{9a, f}.

⁹ R. Riemschneider, a) Z. Naturforschg. **10 b**, 183 [1955]; **10 b**, 613 [1955]; Sci. Insect Control (Botyu-Kagaku, Kyoto) **20**, 31 [1955]; b) Angew. Chem. **65**, 390, 627 [1953]; c) Österr. Chem.-Ztg. **56**, 136 [1955]; d) Z.

nungen und der in Tab. 4 und 5 der Mitt. I¹ angegebenen speziellen Gruppen-Aufteilungen ermittelt^{9e}. Die stellungsisomeren X-substituierten 1,4-Dioxane $C_4H_7O_2X$ bis $C_4O_2X_8$ sind in Tab. 2 einer anderen Arbeit^{9d} veröffentlicht. Die zur Ermittlung dieser Stellungsisomeren benötigten Zeichnungen ließen sich aus Tafel 4 der Mitt. I dieser Reihe¹ gemäß den Erläuterungen zu den Tafeln entnehmen. Die verwendeten speziellen Gruppen-Aufteilungen für X-substituierte 1,4-Dioxane seien der Vollständigkeit halber hier mit angeführt: Tab. 19.

Naturforschg. **9 b**, 745 [1954]; e) Sci. Insect Control (Botyu-Kagaku, Kyoto) **20**, 64 [1955]; f) Z. Naturforschg. **11 b**, 38 [1956].

¹⁰ Vgl. auch Tab. 1 der Mitt. XLIV, Z. Naturforschg. **10 b**, 608 [1955].

NOTIZEN

Metallkatalyse des Elektronenübergangs vom Siloxen auf reduzierbare Stoffe

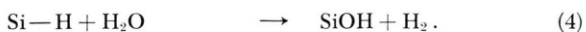
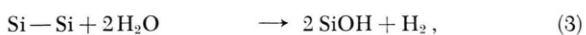
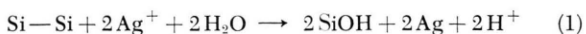
Von Hans Kautsky und Robert Michel*

Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. **11 b**, 301–302 [1956]; eingeg. am 5. März 1956)

Siloxen ist infolge der in ihm enthaltenen Si—Si- und Si—H-Bindungen ein ganz außerordentliches Reduktionsmittel¹. Das kommt in seinem Verhalten gegenüber den Ionen der in der Spannungsreihe geordneten Metalle zum Ausdruck. Selbst Zink-Ionen können noch entladen werden. In sonderbarem Gegensatz dazu zersetzt Siloxen reines Wasser vom p_H 6,5 bei 0° nur äußerst langsam und selbst leicht reduzierbare Stoffe wie Chinon, Nitrobenzol, Methylenblau vermag es nicht nennenswert zu reduzieren.

In dieser Arbeit wird eine Lösung des Problems gefunden, die Hemmung des Elektronenübergangs vom Siloxen auf reduzierbare Stoffe zu überwinden. Anlaß zu diesen Untersuchungen gab die von H. Kautsky u. K. Lippold (Dipl.-Arbeit Leipzig) schon 1944 gemachte Beobachtung einer mit der Reduktion von Metallionen (Gln. 1 und 2) gekoppelten H_2 -Entwicklung aus dem Wasser (Gln. 3 und 4).



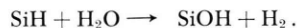
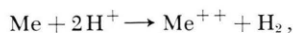
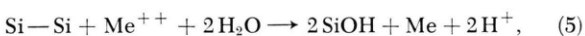
Der bei 0° quantitativ gemessene zeitliche Verlauf dieser Wasserstoffentwicklung (nach 3 und 4) hat eine

* R. Michel, Dissertation, Marburg 1955.

¹ H. Kautsky, Z. anorg. allg. Chem. **117**, 209 [1921].

verschiedene Charakteristik, je nachdem ob Ionen unedler Metalle wie Zn, Cd, Pb, Ni u. a. oder Ionen edler Metalle wie Cu, Ag, Au oder Pt entladen werden.

Die Wasserstoffentwicklung bei der Entladung der Ionen unedler Metalle erklärt sich aus der Wiederauflösung entstandener Metallatome durch vorhandene Wasserstoffionen. Der Vorgang läuft auf eine durch Metallionen katalysierte Oxydation des Siloxens durch Wasser unter Entstehen von SiOH-Bindungen und elementarem Wasserstoff hinaus.



Ionen edler Metalle vermögen durch Siloxen quantitativ reduziert und als Metallausscheidungen an seiner Oberfläche festgehalten zu werden. Das schwermetall-belegte Siloxen zersetzt Wasser unter Wasserstoffentwicklung (nach den Gln. 1–4). Dieser Vorgang läßt sich experimentell in 2 Teilvorgänge zerlegen, indem man zuerst Silberionen zu kolloidem Silber (nach Carey Lea) reduziert und nachfolgend etwas von dieser kolloiden Silberlösung zu in Wasser suspendiertem Siloxen hinzufügt. Gleich wie das an der Siloxenoberfläche unmittelbar ausgeschiedene Silber katalysiert auch das hinzugefügte kolloide Silber die Entladung von Wasserstoffionen zu H_2 unter gleichzeitiger Oxydation des Siloxens.

Man muß demnach dem Silicium im Siloxen eine ge-

Ausdruck kommt, daß es sich unter Abgabe von Elektronen an das Metall positiv auflädt. Am negativ geladenen Metall werden Wasserstoffionen entladen, am positiv geladenen Silicium OH-Ionen zu SiOH neutralisiert. Das System kann als Lokalelement beschrieben werden (Abb. 1).

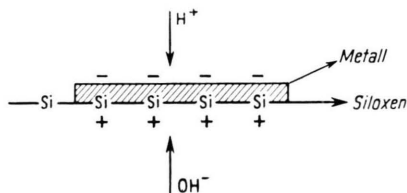


Abb. 1. Lokalelement aus Siloxen mit daran ausgeschiedenem Schwermetall.

Die Möglichkeit einer Lokalelement-Bildung aus Metall und nichtmetallischem Siloxen beruht darauf, daß das Siloxen einen zweidimensionalen Kristall verkörpert, in welchem jedes Siliciumatom einerseits mit dem Metall, andererseits gleichzeitig mit der Lösung in Wechselwirkung steht. Das Erfordernis der Leitfähigkeit fällt in diesem besonderen Falle weg.

Die Wirksamkeit des Metalls besteht in der Herabsetzung der hohen Überspannung der Wasserstoffionen-Entladung am Siloxen. Das geht daraus hervor, daß von den edlen Metallen nur solche mit geringer Überspannung wirksam sind. An abgeschiedenem Quecksilber, welches selbst eine besonders hohe Überspannung besitzt, entwickelt sich kein Wasserstoff. Wohl aber können Elektronen von quecksilber-beladenem Siloxen direkt auf organische Verbindungen wie Chinone, welche einer geringeren Reduktionsspannung bedürfen, übertragen werden. Chinon wird unter diesen Bedingungen zu Hydrochinon reduziert.

Nachdem jedes Siliciumatom des Siloxennetzes bei der metall-katalysierten Wasserzersetzung für sich wirksam zu sein scheint, darf man erwarten, die Wirksamkeit dieses elektrochemischen Mechanismus auch bei der Berührung von Metallen mit Einzelmolekülen, welche Si—Si- oder SiH-Bindungen enthalten, zu beobachten. Bei Berührung mit kolloiden Silberteilen entwickelt HSi(OC₄H₉)₃ mit Wasser Wasserstoff. Von hier aus scheint sich die Möglichkeit einer Verallgemeinerung zu öffnen. Die bekannte, durch Cu und Pd katalysierte Wasserzersetzung durch Hypophosphit, die durch Pd, Pt und Au katalysierte Wasserzersetzung durch Cr²⁺ und ferner die durch Fe oder Pt katalysierte Bildung von NaNH₂ in Lösung von Na in flüssigem NH₃ sind Beispiele, die eine Zusammengehörigkeit dieser und ähnlicher Vorgänge unter die hier diskutierten Gesichtspunkte nahelegen.

Vermöge seiner außerordentlichen Reduktionskraft sollte das Siloxen imstande sein, auch Alkohole unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Kieselsäureestern zu zersetzen. Es ist aber in Alkoholen vollkommen beständig. In Gegenwart reduzierbarer Metallionen kommt jedoch die Ionisierungstendenz zur Wirkung:

ZnCl₂ in Methylalkohol bewirkt unter stürmischer Wasserstoffentwicklung eine Umwandlung von Siloxen in Kie-

selsäuremethylester. Diese Vorgänge geben die Gln. 4 und 5 wieder, wenn sinngemäß CH₃OH an Stelle von H₂O und OCH₃ statt OH eingesetzt wird.

Aus methylalkoholischer CuCl₂-Lösung schlägt sich Cu am Siloxen nieder. Es bildet sich dabei ein Lokalelement (analog wie in der Abbildung), welches unter Wasserstoffentwicklung Kieselsäureester entstehen läßt. Isoliert wurden aus den Lösungen die Verbindungen: Si(OCH₃)₄, (CH₃O)₃Si—O—Si(OCH₃)₃ und (CH₃O)₃Si—O—Si(OCH₃)₂—O—Si(OCH₃)₃. Die Reaktionen sind präparativ verwertbar.

Schnell messende Osmometer für die verschiedensten Membrantypen

Von G. Meyerhoff

Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

(Z. Naturforschg. **11 b**, 302—304 [1956]; eingeg. am 21. Febr. 1956)

Es ist eine große Reihe von Osmometerkonstruktionen bekannt, die in den neueren Ausführungsformen¹ alle mehr oder weniger auf dem von Fuoss und Mead² beschriebenen Typ beruhen, der seinerseits eine Modifikation eines Osmometers von Herzog und Spurlin³ darstellt. Der Typ von Fuoss-Mead besitzt Hähne und Ventile, die leicht zu geringen Undichtigkeiten führen können. Deswegen kombinierte Hellfritz⁴ diesen Typ mit einem von Schulz⁵ angegebenen, bei dem das Osmometer frei in einem Gefäß mit Lösungsmittel steht, und verwandte statt der Ventile Glasschliffe.

Zur Messung in den genannten Osmometer-Konstruktionen wurden bisher fast ausschließlich Membranen benutzt, die auf Cellulosebasis beruhen, z. B. Ultracella- und Cellophanmembranen. Mit diesen Membranen erreicht man jedoch bald eine untere Grenze für den Mol.-Gew.-Bereich, der sich osmotisch noch erfassen läßt. Durch Nachbehandlung der Cellulosemembranen läßt sich dieser Bereich zwar etwas nach unten erweitern, jedoch dürfte es schwierig sein, mit ihnen gleich niedrige Mol.-Gew. (unter 2000) zu messen, wie es Hookway und Townsend⁶ mit den von ihnen beschriebenen Polyvinylalkohol-Membranen gelang. Während Ultracella- und Cellophanmembranen sich in sehr gleichmäßiger Dicke herstellen lassen und zudem eine gewisse Elastizität besitzen, also ohne Schwierigkeit zwischen zwei plane Osmometerhälften selbstdichtend eingespannt wer- wisse Ionisierungstendenz zuschreiben, die darin zum

¹ Wegen der einzelnen Osmometertypen vgl. die zusammenfassenden Darstellungen: G. V. Schulz in H. A. Stuart „Die Physik der Hochpolymeren“ Bd. 2, Kap. 7, 1953; R. H. Wagner in Weissberger „Physical Methods in Organic Chemistry“ Bd. I, Teil 1, Kap. 11, New York 1949.

² R. M. Fuoss u. D. J. Mead, J. phys. Chem. **47**, 59 [1943].

³ R. O. Herzog u. H. M. Spurlin, Z. physik. Chem. Erg. Bd. 1931, S. 239.

⁴ H. Hellfritz, Makromolekulare Chem. **7**, 184 [1951].

⁵ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A **176**, 317 [1936].

⁶ H. T. Hookway u. R. Townsend, J. Chem. Soc. **1952**, S. 3190.