

gelingt es, allen Monoäthyläther zu entfernen. Aus dem Benzol krystallisirt dann der Dimethyläther rein aus. Aus der Lauge wird der reine Monoäther gefällt. Der neben dem Aethylmethyläther entstehende Monomethyläther hat den Schmp. 232—233⁰¹⁾.

Genf, Universitätslaboratorium.

21. F. Mylius und E. Groschuff: α - und β -Kieselsäure in Lösung.

[Mittheilung aus der Physik.-Techn. Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 22. December 1905; vorgetragen in der Sitzung vom 9. December von Hrn. F. Mylius.)

Mehr und mehr bricht sich die Erkenntniss Bahn, dass unsere chemischen Symbole für die Säuren ungesättigte Radicale bedeuten, welche in verdünnteren Lösungen mit Wasser zu mehr oder weniger beständigen Hydraten, in concentrirterer Lösung aber mit einander zu complexen Molekülen vereinigt sind. Diese »Polymerisation« kann noch mit einem Austritt von Wasser verbunden sein.

Wo die Herstellung der Gleichgewichte sich nicht mit so grosser Geschwindigkeit innerhalb einer Lösung vollzieht wie bei Salzsäure und Salpetersäure, wird es öfters gelingen, den Uebergang der einen Säureform in die andere durch chemische Reactionen in messbarer Zeit zu verfolgen.

Phosphorsäure und Tellursäure²⁾ sind Beispiele, bei welchen die durch Concentriren erzeugten polymolekularen Modificationen Metaphosphorsäure und Allotellursäure in wässriger Lösung einige Zeit haltbar sind, aber freiwillig in die einfacheren hydratischen Formen übergehen.

Als ein wirksames chemisches Reagens, gepaarte Säuren mit hohem Molekulargewicht zu erkennen, hat sich das Eiweiss erwiesen³⁾, welches damit in wässriger Lösung Niederschläge giebt, während es die einfachen hydratischen Moleküle der Säuren meist nicht zu fällen vermag.

Obwohl demnach die gebräuchlichsten Säuren in mässiger Verdünnung durch Eiweiss nicht fällbar sind, giebt es einige, wie die Molybdänsäure und die Wolframsäure, welche auch in viel-

1) Schunck u. Marchlewski, Journ. chem. Soc. 65, 186.

2) F. Mylius, diese Berichte 34, 2208 [1901].

3) F. Mylius, diese Berichte 36, 775 [1903]; vergl. auch E. Groschuff, Zeitschr. für anorgan. Chem. 47, 349 [1905].

tausendfacher Verdünnung dadurch niedergeschlagen werden. Es ist wahrscheinlich, dass diese Säuren in so verdünnter Lösung noch Moleküle von grossem Massengehalt besitzen¹⁾.

Ueber die Kieselsäure sind in neuerer Zeit zwar viele verdienstvolle und umfangreiche Arbeiten ausgeführt worden, die Eiweissreaction ist dabei aber nur selten zur Sprache gekommen. Wir möchten daher kurz unsere bisherigen Beobachtungen darüber mittheilen, indem wir uns vorbehalten, auf die Zustandsänderungen der Kieselsäure später ausführlicher zurückzukommen.

Nach Graham²⁾ wird die durch Dialyse gewonnene (colloïdale) Kieselsäure durch Eiweisslösung gefällt. Wir können diese Angabe durchaus bestätigen. Der schleimig-weisse Niederschlag, welcher beide Stoffe enthält, ist in Wasser schwer, in Kochsalzlösung noch weniger, in stärkeren Säuren oder Alkalien aber leicht löslich.

Bei der Herstellung colloïdaler Kieselsäure hat man in neuerer Zeit zweierlei wichtige Beobachtungen gemacht: 1. die colloïdale Kieselsäure enthält in wässriger Lösung immer fremde Stoffe und 2. es giebt Lösungen von Kieselsäure, welche gleich Krystalloiden die dialytische Membran durchdringen³⁾.

Wir haben bei den vorliegenden Versuchen von vornherein auf die Benutzung rein wässriger Lösungen von Kieselsäure verzichtet und sind von einer Natriumsilicatmasse der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ausgegangen, welche nach Kohlrausch⁴⁾ den Hauptbestandtheil des gelösten »Wasserglases« auszumachen scheint. Zweckmässig erwies sich uns eine Lösung dieses Silicates, welche in 100 ccm 2 g Kieselsäure (SiO_2) enthielt.

Zur Neutralisation dieser Lösung diente eine Salzsäurelösung, von welcher das gleiche Volumen genügte, um bei 0° in zugleich anwesendem Methylorange den Farbumschlag von gelb zu rosa zu bewirken.

Für die Neutralisation hat es sich praktisch als gleich erwiesen, ob man die alkalische zur sauren Flüssigkeit fügt oder umgekehrt verfährt. Die Neutralität erleidet aber eine merkliche Verschiebung mit der Aenderung der Temperatur und der Concentration⁵⁾. Dieser an sich wichtige Umstand soll hier ausser Acht gelassen werden.

¹⁾ Rosenheim und Bertheim, Zeitschr. für anorgan. Chem. 34, 434 [1903].

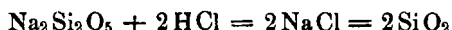
²⁾ Graham, Ann. d. Chem. 121, 36 [1861].

³⁾ Jordis, Zeitschr. für Elektrochemie 8, 678 [1902].

⁴⁾ F. Kohlrausch, Zeitschr. für phys. Chem. 12, 773 [1893]. Vergl. Hantzsch, Zeitschr. für anorgan. Chem. 30, 295 [1902].

⁵⁾ Vergl. darüber auch Billitzer, Zeitschr. für phys. Chem. 51, 150 [1905].

Bringt man äquivalente Mengen der beiden Lösungen schnell bei 0° zusammen, so haben wir nach der Gleichung



eine Flüssigkeit, welche neben 0.97 pCt. Kochsalz 1 pCt. freier Kieselsäure enthält. Diese Lösung (A) wird bei 0° oder 18° nicht durch Eiweiss getrübt; sie unterscheidet sich also wesentlich von einer Lösung der »colloidalen« Kieselsäure, welche unter den gleichen Bedingungen, auch bei Gegenwart von Kochsalz, von Eiweiss stark gefällt wird.

Auch ein vorübergehendes Erwärmen führt die Fällbarkeit der Flüssigkeit A durch Eiweiss nicht herbei. Bringt man sie in einen Dialysator, so kann man in kurzer Zeit die Diffusion der Kieselsäure durch die Membran mit Hilfe von Barytwasser nachweisen.

Es mag bei diesem Verhalten zulässig sein, die in der Lösung A vorhandene Kieselsäure als α -Kieselsäure, die eiweissfällende Form dagegen als β -Kieselsäure zu bezeichnen. Eine stundenlange Erwärmung der Lösung A oder ein tagelanges Verweilen derselben bei Zimmertemperatur oder selbst bei 0° führt die α -Form in die β -Form über.

In der veränderten Lösung (B) bewirkt Eiweiss einen weissen, schleimigen Niederschlag, welcher selbst noch in 50-facher Verdünnung der Lösung (0.02 pCt SiO_2) merkbar hervorgerufen werden kann.

Ausser durch Eiweiss kann der geschilderte Uebergang noch durch andere hochmolekulare Stoffe, z. B. auch durch Methylenblau, einem bekannten Reagens der Mineralogen, kenntlich gemacht werden.

Zu den Stoffen, welche die β -Kieselsäure fällen, gehört auch die Natronlauge (ebenso wie Kali, Lithion u. s. w.). Die Lösung B erfährt durch einen Ueberschuss derselben eine starke Trübung, während die ursprüngliche Lösung A damit klar mischbar ist, wie man es bei der Existenz löslicher Natriumsilicate auch erwarten darf.

Ueber die Fällbarkeit von Silicatlösungen durch Natronlauge liegen bereits mannigfache Literaturangaben vor. Man weiss, dass die Niederschläge aus natronarmen Salzen von Polykieselsäuren bestehen, welche freilich noch keine systematische Untersuchung erfahren haben. Der in der überschüssigen Lauge suspendirte Niederschlag löst sich allmählich auf, indem unter Erweiterung der Capacität für das Natron die complexen Silicatmoleküle wiederum getheilt werden.

Das hier dargestellte Verhalten der Kieselsäure entspricht insofern dem Verhalten der Phosphorsäure und der Tellursäure, als deren polymere Modificationen (Metaphosphorsäure und Allotellursäure) ebenfalls durch Eiweiss gefällt werden. Während diese Formen aber in wässriger Lösung sich labil verhalten und freiwillig in den stabilen

Hydratzustand der Orthosäuren übergehen, sind bei der Kieselsäure umgekehrt die complexen Moleküle beständig, die einfacheren unbeständig. Dies ist in Uebereinstimmung mit der Thatsache, dass die hier besprochenen Lösungen in Bezug auf alle bekannten Formen der festen Kieselsäure stark übersättigt sind. Es ist andererseits keineswegs ausgeschlossen, dass die äusserst verdünnte Lösung, welche durch allmähliche Sättigung gelatinirter Kieselsäure mit Wasser entsteht, einfache hydratische Moleküle im stabilen Zustande enthält.

Unsere Versuche ergeben die sehr bemerkenswerthe Thatsache, dass man eine Lösung der α -Kieselsäure nur erhält, wenn man von einem Kieselsäurederivat mit hohem Wassergehalt ausgeht. Die Anwendung von wasserfreien Salzen führt nicht zum Ziel. Hier entstehen ausschliesslich die polymolekularen, schwer löslichen Formen der Kieselsäure.

Wir erblicken darin einen Zusammenhang mit den Beobachtungen von Tschermak ¹⁾, nach welchen die aus Mineralien abgeschiedene Kieselsäure in ihrem fest gebundenen Wassergehalt über einen bestimmten, durch den Bau des Ausgangsmateriales begrenzten Wassergehalt nicht hinausgeht.

Es wird dadurch fast zur Gewissheit, dass der scheinbar indifferente Charakter der α -Kieselsäure auf der chemischen Vereinigung derselben mit grossen Mengen von Wasser beruht, von welchem sie einen Theil dem Krystallwasser ihrer Salze entlehnt hat.

Bekanntlich bindet das Natriumsilicat, Na_2SiO_3 , 9 — 10 Mol. Krystallwasser, und wir haben uns davon überzeugt, dass auch das Disilicat, von dem wir ausgegangen sind, bei dem Verdunsten der Lösung als wasserreiche, wenn auch amorphe Substanz zurückbleibt.

Merklich die gleiche Lösung A erhält man auch, wenn man nicht die Lösung eines Alkalisilicates durch Salzsäure, sondern die Lösung des Siliciumchlorids durch Natronlauge neutralisirt.

Hier haftet das zum Entstehen der α -Kieselsäure nöthige Wasser zunächst am Siliciumchlorid, welches sich bei niedriger Temperatur ohne Abscheidung von Kieselsäure in Wasser löst.

Beschleunigter Uebergang.

Bei dem Neutralisiren der Alkalisilicat-Lösung durch Salzsäure kommt es oft vor, dass die entstehende Lösung an Stelle der gewünschten α -Kieselsäure die β -Kieselsäure enthält und demnach so gleich das Eiweiss fällt.

¹⁾ Tschermak, Zeitschr. für phys. Chem. 53, 349 [1905].

Es hat sich ergeben, dass dann insofern eine Fahrlässigkeit vorlag, als man nicht für eine sofortige Durchmischung der alkalischen Lösung mit der Säure Sorge trug. Nur für diesen letzteren Fall hat man bei guter Kühlung eine Lösung der α -Form zu erwarten. Fügt man andererseits die Säure zu der Silicatlösung portionsweise hinzu, so wird die Operation in der Regel misslingen.

Es hat sich gezeigt, dass die Producte der unvollständigen Neutralisation einen sehr beschleunigenden Einfluss auf den fraglichen Uebergang ausüben.

Man kann in einer Lösung die α -Kieselsäure überraschend schnell in die β -Form überführen, indem man ihr $\frac{1}{10}$ Volumen der Natriumsilicat-Lösung beimischt, bis auf circa 50° erwärmt und dann die Neutralisation mit Salzsäure in der Kälte vollendet. Sowohl mit Eiweiss als mit Natronlauge erhält man jetzt starke Fällungen.

Der katalytische Einfluss, welcher sich bei der fractionirten Neutralisation geltend macht, ist nach unserer Auffassung dahin zu deuten, dass intermediär saure Natriumsilicate (von alkalischer Reaction) gebildet werden, welche durch freiwilligen Verlust von Wasser eine Umbildung in entsprechende Polysilicate erfahren. Die nachträglich hinzugefügte Salzsäure wird jetzt lediglich die gebildeten Polykieselsäuren in Freiheit setzen.

Ein wenn auch nicht so starker beschleunigender Einfluss wird auch bemerkbar, wenn man vom Siliciumchlorid ausgeht und in Unterbrechungen mit Alkali neutralisirt. Hier sind es vermuthlich chlorhaltige, hydratische Derivate der Kieselsäure, durch deren Wasserverlust der Uebergang vermittelt wird.

Flemming¹⁾ hat gezeigt, welchen beschleunigenden Einfluss eine kleine Menge einerseits von Alkali, andererseits von Salzsäure auf den Uebergang gelöster Kieselsäure in den festen Zustand (Coagulation) auszuüben vermag. Unsere Beobachtungen bringen eine Ergänzung zu diesen Thatsachen, indem sie sich mit den Vorstufen für die festen Ausscheidungen beschäftigen und den Weg aufsuchen, auf welchem die Entstehung der complexen Kieselsäuremoleküle in der Lösung selbst verfolgt werden kann.

Bei diesem katalytischen Einfluss der genannten Verunreinigungen muss man sich fragen, ob nicht die völlig reine α -Kieselsäure in wässriger Lösung trotz ihrer Labilität relativ beständig sein würde; die Antwort kann nur aus weiteren Versuchen gefolgert werden.

Es soll ferner bemerkt werden, dass wir keineswegs die Begriffe der α - und β -Kieselsäure vorzeitig an bestimmte Formeln knüpfen wollen. Schon der Vergleich mit der Phosphorsäure und der Tellur-

¹⁾ Fleming, Zeitschr. für phys. Chem. 41, 427 [1902].

säure deutet darauf hin, wie aussichtslos ein solcher Versuch sein würde. Wir wissen ja, dass diese Stoffe im Zustande der Orthosäuren sich mit verschiedenen Mengen Wasser vereinigen können, und andererseits sind wir bisher nicht im Stande gewesen, aus den amorphen Massen, welche man Metaphosphorsäure und Allotellursäure nennt, bestimmte chemische Individuen zu isoliren.

Die Bezeichnung α - und β -Kieselensäure sollen daher ebenfalls keine chemischen Individuen bedeuten, wir denken dabei vielmehr wie bei den genannten Beispielen an die chemischen Merkmale zweier Molekül-gattungen, welche leicht mehrere Arten umfassen können.

Wie gross der mögliche Wechsel in den verschiedenen Formen der hydratischen Kieselensäure sein mag, lässt sich nicht nur aus der Mannigfaltigkeit der besonders durch van Bemmelen und von Tschermak¹⁾ so sorgfältig untersuchten festen Abscheidungen er-messen, sondern auch aus dem Umfange, in welchem das physika-lische Verhalten der Lösungen sich zu ändern vermag.

Gefrierpunkte.

Wenn in einer Lösung die Kieselensäure von einer Form in die andere übergeht, so ist zu erwarten, dass sich dies in einer Verschie-bung des Gefrierpunktes kundgibt.

Die oft besprochene frisch hergestellte Lösung A der α -Kiesel-säure (ca. 1 pCt. SiO_2) ergab uns die folgenden Eispunkte:

nach 0	Tagen	bei	0°	-0.648°	
» 2	»	»	0°	-0.611°	
» 3	»	»	0°	-0.608°	die Lösung fällt Eiweiss
» 2	»	»	18°	-0.580°	» » » »
» 1½	Stunden	»	100°	-0.530°	Trübung der Lösung
				Gesamtdifferenz	0.118°.

Nachdem in der Lösung die Abscheidung fester Substanz bemerk-bar geworden war, trat mit der Zeit keine weitere Erhöhung des Ge-frierpunktes mehr ein.

Bei dem Uebergang der α - in die β -Kieselensäure hat also eine all-mähliche Erhöhung des Eispunktes stattgefunden, welche 18.2 pCt. vom Anfangswerth ausmacht.

Der Endwerth erklärt sich der Hauptsache nach aus dem Koch-salzgehalt der Lösung, die Differenz mit dem Anfangswerth kommt also wesentlich auf die Molekularveränderung der Kieselensäure.

¹⁾ van Bemmelen, Zeitschr. für anorgan. Chem. 13, 233 [1897]; 18, 14 und 98 [1898]; 30, 265 [1902]; 36, 380 [1903]; Tschermak, Zeitschr. für phys. Chem. 53, 349 [1905].

Die 1-procentige Lösung eines Stoffes, welche eine Gefrierpunkts-erniedrigung von 0.118° zeigt, würde bei Vernachlässigung vorhandener schwacher Ionisation nach bekannter Rechnung ein Molekulargewicht von circa 155 Einheiten ergeben. Obwohl diese Rechnung hier wegen des Chlornatriumgehaltes der Lösung nur eine ungefähre Schätzung bedeutet, genügt sie einstweilen, um zu zeigen, dass das durchschnittliche Molekulargewicht der α -Kieselsäure, wenschon höher als das für SiO_2 geforderte, doch verhältnissmässig gering ist. Die α -Form hat sich verändert, bis sie die Eigenschaften der colloidalen Kieselsäure erhielt, für welche Sabanejew¹⁾ aus Gefrierpunkten einen Werth von wenigstens 49000 gefolgert hat. Dieser Werth ist 778-mal grösser als die für das einfache Molekül SiO_2 berechnete Zahl 60.4.

Man könnte der Ansicht sein, dass unsere Lösung im Stadium der Veränderung lediglich eine Mischung einfach molekularer und colloidalen Kieselsäure enthalte.

Viel wahrscheinlicher ist aber die Annahme, dass es zwischen diesen Extremen äusserst zahlreiche Molekülarten in Vereinigung mit Wasser geben wird, welche zum Theil gegen das Eiweiss indifferent sind, zum Theil durch dasselbe gefällt werden. Die β -Form würde diese letzteren Molekülarten umfassen mit Einschluss der colloidalen Kieselsäure.

Damit steht im Einklang, dass auch aus Lösungen, welche das Eiweiss fällen, gewöhnlich noch etwas Kieselsäure durch die dialytische Membran zu wandern vermag.

Es lag nahe, den schon oft gemachten Versuch zur Abscheidung leicht löslicher krystallisirter Hydrate der Kieselsäure zu wiederholen; eine Auffindung derartiger fester Verbindungen ist uns nicht gelungen.

Lässt man aus unserer Lösung A fortgesetzt Eis ausfrieren, so erhält man bei niedriger Temperatur, beispielsweise bei -20° , eine Mutterlauge, welche trotz ihres grossen Gehaltes an Kieselsäure dünnflüssig ist wie Wasser. Bei dem Verdunsten auf einem Uhrglase an freier Luft hinterblieb neben einer amorphen Masse von wasserhaltiger Kieselsäure Kochsalz in Krystallen. Alkohol scheidet aus der Lösung bei Zimmertemperatur ebenfalls leicht Chlornatrium ab.

Nach weiterem Ausfrieren von Eis aus der concentrirten Lösung A kommt es dann in der Nähe von -23° zur Bildung eines Kryo-

¹⁾ Sabanejew, Chem. Centralblatt 1891, I, 11; diese Berichte 24, 666 [1891].

hydrates, indem vollkommene Erstarrung eintritt. Temperaturerhöhung bewirkt wieder ein völliges Aufthauen der Masse, ohne dass die Abscheidung der Kieselsäure in fester Form bemerkbar oder die Flüssigkeit auch nur viscos wird.

Nähere Versuche müssen zeigen, ob die Indifferenz der löslichen Kieselsäure zum Kochsalz, welche bei Zimmertemperatur vorhanden ist, auch bei sehr niedrigen Temperaturen und in sehr hoher Concentration beibehalten wird, oder ob das Kryohydrat, wie es immerhin möglich ist, an Stelle der Substanz $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ eine hydratische Verbindung des Kochsalzes mit der Kieselsäure enthält. Im vorliegenden Falle würde einer solchen hypothetischen Verbindung die Zusammensetzung $\text{NaSiO}_2\text{Cl} + aq$ zukommen, und es liegt nahe, sie als das Natriumsalz einer gechlorten Kieselsäure zu betrachten.

Jordis¹⁾ hat auf die lösende Wirkung von Fremdkörpern auf Kieselsäure besonders hingewiesen und die Frage nach einer chemischen Vereinigung beider Stoffe zur Discussion gestellt.

Elektrische Leitfähigkeit.

In gleicher Weise wie bei der Tellursäure durch den Uebergang in die Allotellursäure eine Aenderung des Leitvermögens stattfindet, sollte dies auch bei der molekularen Umwandlung der Kieselsäure in einer Lösung der Fall sein. Da sich unsere Kieselsäure aber in einer Chlornatriumlösung befand, welche an sich ein hohes Leitvermögen besitzt, so bedurfte es besonders exacter Beobachtungen, um bei der geringen Ionisation der Kieselsäure die etwa durch diese veranlassten kleinen Aenderungen des Leitvermögens zu entdecken.

Wir sind Hrn. Dr. Grüneisen sehr zu Dank verpflichtet, dass er es auf unsere Bitte unternommen hat, die bekannte Lösung A der α -Kieselsäure nach dieser Richtung auf das sorgfältigste zu untersuchen. Unter Vorbehalt eingehenderer Mittheilungen macht uns Hr. Grüneisen über das Ergebniss die folgenden Angaben.

Von der Lösung A wurden zwei Proben untersucht. Die eine (1) blieb auf der Temperatur des Zimmers, die andere (2) wurde zwischendurch zweimal einige Stunden auf etwa 60° erwärmt. Die folgende Tabelle giebt die bei 16.30° beobachteten Leitvermögen $k \cdot 10^6$ [$\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$].

¹⁾ Jordis, Zeitschr. für Elektrochemie 8, 678 [1902]; 10, 234 [1904]; Zeitschr. für anorgan. Chem. 44, 200 [1905].

Zeit in Tagen	Probe 1 k. 10 ³	Probe 2 k. 10 ⁶
0	14032	14035
1	14052	14052
	14056	2 Stdn. auf 60°!
2	14063	14072
4	14072	14072
	14074	2 Stdn. auf 60°!
6	Lösung noch klar	14082
	14081	Lösung trübe
7	14083	14084
		14088

Beide Proben zeigten vom zweiten Tage ab die Eiweissreaction.

Es ist dadurch unzweifelhaft festgestellt, dass in unserer Lösung eine zeitliche Veränderung des Leitvermögens vor sich geht; dieselbe ist aber gering und geht nicht über 0.4 pCt. des Gesamtleitvermögens hinaus. (14088 — 14032)

Diese Aenderung des Leitvermögens ist offenbar durch die molekulare Veränderung der Kieselsäure bedingt. Da hier als Lösungsmittel aber nicht reines Wasser, sondern eine Kochsalzlösung wirkt, so vermag man einstweilen nicht zu sagen, ob nicht auch das Chlornatrium irgendwie an dieser Reaction theilhaftig ist.

Man darf nicht übersehen, dass die Summe der festen Bestandtheile unserer Lösung dem Wasserglase vergleichbar ist, in dessen Lösungen Kohlrausch bekanntlich die auffälligen zeitlichen Veränderungen des Leitvermögens sorgfältig untersucht hat¹⁾.

van Bemmelen²⁾ stellte 1878 fest, dass die wasserreichste aus Lösungen abgeschiedene Kieselsäure in staubig trockenem Zustande über 54 pCt. Wasser enthält und nahezu der Zusammensetzung $\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Sie enthält also bereits doppelt so viel Wasser als die sogenannte Orthokieselsäure H_4SiO_4 erfordern würde. Da ein solches Präparat aus der α -Kieselsäure auf dem Wege der β -Form entstanden ist, so ergibt sich als natürliche Annahme, dass diese letzteren Modificationen noch viel grössere, aber unbekannte Mengen von Wasser gebunden enthalten, und zwar zum Theil so locker, dass in dem Maasse, wie der Molekularverband der Kieselsäure dichter wird, mehr und mehr Wasser austritt. Dieser Vorgang wechselseitiger Massenanziehung in der Lösung führt dann später zu dem Alterungsprocess der coagulirten Kieselsäure, welchen van Bemmelen so eingehend studirt hat.

¹⁾ Kohlrausch, Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 773. [1893].

²⁾ van Bemmelen, diese Berichte **11**, 2232. [1878].

Es bleibt uns noch übrig zu erwähnen, dass die Lösungen der Alkalisilicate vom Typus R_4SiO_4 , R_2SiO_3 und $R_2Si_2O_5$, welche man sich weitgehend hydrolysiert denkt, die etwa in ihnen vorhandene freie Kieselsäure ausschliesslich in der α -Form enthalten. Dagegen enthält die technische Wasserglaslösung daneben auch die β -Form, denn nach der Neutralisation ist sogleich die Fällbarkeit durch Eiweiss bemerkbar.

Ebenso führt, wie bereits angedeutet, die Vereinigung des Siliciumchlorids mit kaltem Wasser zu einer Lösung, welche, soweit man in ihr hydrolytisch frei gewordene Kieselsäure annehmen darf, diese in der α -Form enthält. Nach einiger Zeit stellt sich aber (bei der Neutralisation) die Fällbarkeit durch Eiweiss und durch Natronlauge ein, und endlich kommt es zur Abscheidung gelatinöser Kieselsäure.

Die bei unseren Versuchen angewandte Natriumsilicatmasse enthielt von Verunreinigungen ein wenig Kalk, Thonerde und Eisen. Welchen Einfluss diese Verunreinigungen auf die Umwandlung der α -Säure in die β -Form haben können, ist noch durch eingehendere Versuche festzustellen.

Charlottenburg, den 19. December 1905.

22. Frederic Reverdin und Ernest Delétra: Ueber die Nitrierung des Monobenzoyl- und des Dibenzoyl-*p*-Aminophenols.

(Eingegangen am 28. December 1905.)

Nach dem französischen Patent No. 339142 vom 2. November 1903 von Leopold Casella & Co. erhält man ein Dinitroderivat aus dem *p*-Acetylaminophenol, wenn man es einer energischen Nitrierung mittels Schwefelsäure und Salpetersäure unterwirft, welches Derivat als das entsprechende des acetylierten Isopikraminsäurederivates in dem genannten Patente bezeichnet wird. Der Eine von uns und Dresel¹⁾ haben kürzlich festgestellt, dass die im Patent angegebene Formel vollkommen richtig ist.

Es schien uns interessant zu wissen, wie sich unter denselben Bedingungen das *p*-Benzoylamino-phenol verhalten würde, denn wir hatten bemerkt, dass vollkommene Zersetzung stattfindet, wenn man auf letzteres Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.50 allein und bei gewöhnlicher Temperatur wirken lässt²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 38, 1593 [1905].

²⁾ Diese Berichte 37, 4452 [1904].