

viel Äther ausgeschüttelt. Dann mit Soda aus der ätherischen Lösung die Säure entzogen (starke Emulsionsbildung), mit Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt und in wenig Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers erhalten 5.19 g Oleinsäure. Das Bleisalz war völlig äther-löslich. Behandlung mit Essigsäure-anhydrid und Bestimmung der Acetylzahl gab keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein von ι -Oxy-stearinsäure.

Aus dem gleichen Ansatz mit Elaidinsäure wurden 4.9 g Säure zurück erhalten, die auch keine Oxy-stearinsäure enthielt. (Schmelzpunkt nach dem Umlösen aus Alkohol, Bestimmung der Acetylzahl.)

400. Robert Schwarz und Hartmut Richter: Zur Kenntnis der Kieselsäuren. (IV. Mitteilung.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 28. September 1927.)

In unserer letzten Mitteilung¹⁾ haben wir an Hand von Dampfdruck-Isothermen und Röntgenogrammen den Nachweis für die Existenz zweier Hydrate des Siliciumdioxyds von der Zusammensetzung $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Metakieselsäure) und $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Di-kieselsäure) erbracht. Mit Hilfe der gleichen Untersuchungsmethoden haben wir jetzt weiterhin untersucht, ob noch andere Hydrate existieren, insbesondere, ob die schon von Tschermak²⁾ behaupteten und auch von uns in den beiden ersten Mitteilungen beschriebenen Hydrate, nämlich die Granatsäure, $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und die Trisäure, $3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, als einheitliche chemische Individuen aufzufassen seien. Ferner traten wir an die ebenso interessante, wie schwierige Frage heran, ob auch die typischen Kieselsäure-Gallerten ein Siliciumdioxyd-Hydrat enthalten, und schließlich widmeten wir uns dem Studium der Alkalisilicat-Lösungen, um Aufschluß über Art und Zahl der Kieselsäure-Ionen zu erlangen.

1. Zur Frage der Existenz der Granat- und Tri-kieselsäure.

Alkalisilicate von der diesen Hydraten entsprechenden Zusammensetzung existieren nach der Untersuchung von Morey und Bowen³⁾ nicht, im Schmelzdiagramm $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ treten lediglich Na_2SiO_3 und $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ als Verbindungen in Erscheinung. Wenn wir trotzdem bei unseren Untersuchungen Silicat-Schmelzen von der Zusammensetzung $\text{Na}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ und $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ zur Anwendung brachten, so geschah dies aus der Überlegung, daß es sich bei diesen Silicaten möglicherweise um nur bei tieferen Temperaturen existenzfähige Verbindungen handeln könne, die als verdeckte Maxima im Schmelzdiagramm nicht in Erscheinung zu treten vermögen. Schmelzen der genannten Zusammensetzung erstarrten aus dem Schmelzfluß als Gläser und können erst durch tagelanges Erhitzen auf etwa 500° zum Krystallisieren gebracht werden. Der Dünnschliff so entglaster Produkte zeigt die in typischer Weise

¹⁾ B. 60, 1111 [1927]. — Frühere Mitteilungen: B. 57, 1477 [1924], 58, 73 [1925].

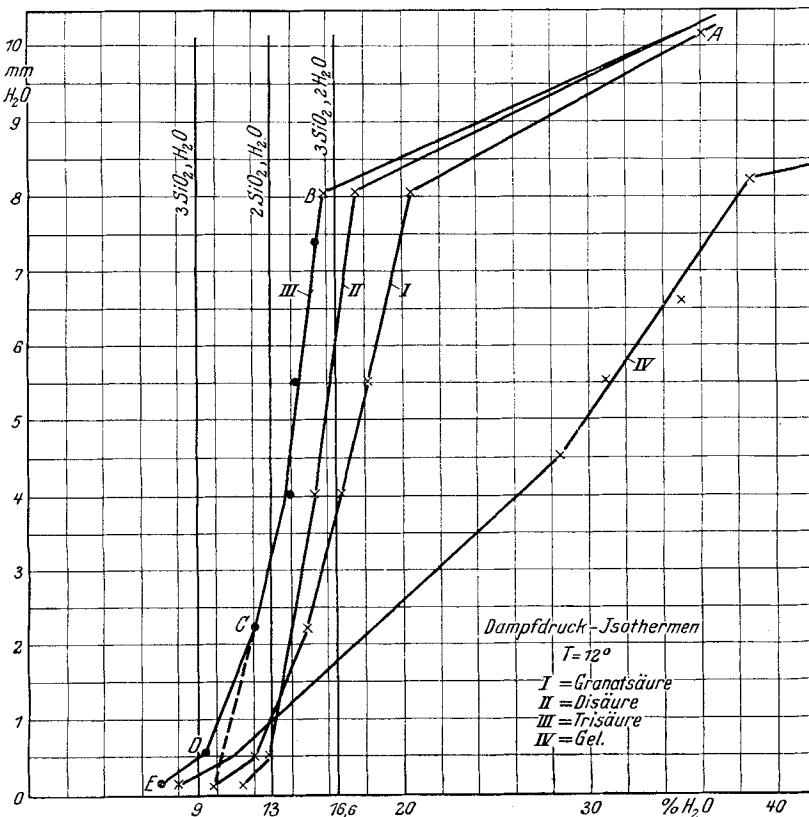
²⁾ Ztschr. physikal. Chem. 58, 349 [1905].

³⁾ Journ. physical Chem. 28, 1167 [1924].

radial angeordneten Nadeln eines monotropen Körpers. Daß es sich hierbei trotzdem nur um sehr innige Mischungen von Meta- und Disilicat, bzw. von Disilicat und Siliciumdioxyd handelt, wird durch die nachfolgenden Ergebnisse erwiesen.

Ein Vergleich des Röntgenogramms⁴⁾ der sog. Granatsäure mit dem der Disäure ergibt so weitgehende Übereinstimmung der Interferenzlinien, daß man erstere als eine Mischung der krystallinen Disäure mit der amorphen bzw. schon zersetzen Metasäure ansprechen muß. Bei der Trisäure dagegen zeigen sich gegenüber der reinen Disäure merkliche Abweichungen im Gitterbau, auch wird dieses Produkt im Gegensatz zur Disäure bei 1-stdg. Erhitzen auf 150° noch nicht völlig amorph, so daß es hier schon eher gerechtfertigt wäre, ein einheitliches chemisches Individuum anzunehmen. Daß aber dieser Schluß dennoch irrig wäre, geht aus dem Gang der Dampfdruck-Isotherme dieses vermeintlichen Hydrates klar hervor.

Fig. 1.



Die Aufnahme der Dampfdruck-Isothermen erfolgte in der in der letzten Mitteilung beschriebenen Weise, die Ergebnisse sind in Figur 1 graphisch wiedergegeben. Kurve I bezieht sich auf die Granatsäure (d. h. also auf das Präparat, welches durch

⁴⁾ Dieses wird ebenso wie anderes, hier nicht wiedergegebenes Bild- und Zahlenmaterial in der Dissertation von H. Richter veröffentlicht.

Zersetzung einer entglasten Schmelze von der Zusammensetzung $2\text{Na}_2\text{O}, 3\text{SiO}_2$ erhalten wurde, Kurve II auf die Dikieselsäure $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (sie wurde in Mitteilung III eingehend besprochen und ist hier zum Vergleich nochmals aufgeführt), Kurve III auf die Trisäure (aus der Schmelze $\text{Na}_2\text{O}, 3\text{SiO}_2$ entstanden).

Die Granatsäure verhält sich über der ersten Schwefelsäure (Tension 8.1 mm) genau wie die Disäure, d. h. sie behält gleichfalls 4% Absorptionswasser; der theoretisch zu fordernde Betrag von 16.6% H_2O , welcher einem Hydrat $2\text{H}_2\text{O}, 3\text{SiO}_2$ entspräche, wird auch hier aus den gleichen Gründen, wie bei der Disäure besprochen, noch nicht erreicht. Während nun im Gebiet der höheren Dampftensionen die beiden Isothermen parallel laufen, nähert sich bei abnehmenden Drucken die Isotherme der Granatsäure der der Disäure, um sie schließlich zu durchschneiden. Dieser Gang ist so zu erklären, daß bei den relativ hohen Tensionen noch das Gemisch zweier beständiger Hydrate mit einem mittleren Wasser-Gehalt von 16.6% vorliegt. Bei abnehmender Dampftension zerfällt die eingelagerte Metasäure, wodurch das Präparat jetzt mehr Wasser abgibt als es die reine Disäure zu tun vermag. Läge in der Granatsäure wirklich ein einheitliches Hydrat vor, so wäre zu fordern, daß bei seinem Zerfall die Disäure mit einem Wasser-Gehalt von 13% gebildet würde, der End-Wassergehalt dürfte also nicht unter dem einer in gleicher Weise entwässerten Disäure liegen. Daß aber die Zusammensetzung der Disäure um etwa 3% unterschritten wird, zeigt, daß die sog. Granatsäure ein Gemisch ist. In diesem Fall nämlich muß ein niedrigerer Wasser-Gehalt resultieren, weil die Disäure $2\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$, versehen mit einer äquimolekularen Menge Metasäure $\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$, bei fortschreitender Entwässerung infolge des Zerfalls der letzteren siliciumdioxyd-reicher wird, als ihr eigentlich zukommt. Dies Mehr an Siliciumdioxyd führt bei der Berechnung zu einem Weniger an Wasser, kommt also auf der Isotherme als prozentual geringerer Wasser-Gehalt zum Ausdruck.

Die Trikieselsäure, $3\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$, sollte, ihre Existenz zunächst vorausgesetzt, als niedrigere Hydratstufe stabiler als die Disäure sein. Wenn also die Disäure bei 0.1 mm Druck ($T = +12^\circ$) noch einen Wasser-Gehalt von über 9% aufweist, so sollte die Trisäure, deren theoretischer Wasser-Gehalt 9% beträgt unter den gleichen Bedingungen zum mindesten noch diesen Betrag zeigen. Die Isotherme müßte also in ihrem unteren Stück etwa der gestrichelten Linie C—E₁ folgen. Daß sie der Isotherme der Disäure fast vollkommen parallel verläuft, insbesondere den charakteristischen Knick bei D mitmacht, läßt erkennen, daß es sich auch hier um ein Gemisch, und zwar des Hydrates $2\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$ mit SiO_2 , handelt. Granatsäure und Trikieselsäure sind als Gemische, nicht als einheitliche Individuen, aufzufassen.

Eine Bestätigung dieses Befundes ist auf anderem Wege vor kurzem von W. Biltz⁵⁾ erbracht worden, als er die nach unserer Methode dargestellten Kieselsäure-Hydrate auf ihr Ammoniak-Additionsvermögen untersuchte. Meta- und Dikieselsäure erwiesen sich als einheitliche Verbindungen, die übrigen Präparate als Gemische im Sinne der obigen Ausführungen.

2. Untersuchung der Kieselsäure-Gele auf ein SiO_2 -Hydrat.

Die für die nachfolgenden Versuche verwendeten Gele wurden in der Weise hergestellt, daß 5-proz. wäßrige Lösungen der krystallinen Natrium,

⁵⁾ W. Biltz, Über Kieselammin-Hydrate, Vortrag auf der Tagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Dresden 1927.

silicate Na_2SiO_3 und $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ nach Zugabe einiger Tropfen Phenol-phthalein mit konz. Salzsäure vorsichtig soweit neutralisiert wurden, bis die Indicator-Farbe nahezu verschwand. In der Regel trat dann sofort, spätestens im Laufe einiger Minuten, Gelatinierung zu einem glasklaren Gele ein. Dieses wurde unter lebhaftem Turbinieren mit 10-mal gewechselten größeren Wassermengen von dem eingeschlossenen Natriumchlorid befreit, abgenutscht und auf seine Reinheit geprüft. Ein solches Gel enthält nach dem Absaugen noch etwa 90% Wasser.

Die Dampfdruck-Isothermen dieser Kieselsäure-Gele ergaben in voller Übereinstimmung mit den Befunden van Bemmels und Zsigmondys keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz eines Hydrates. Die Kurven, von denen eine als Nr. IV in Fig. 1 wiedergegeben ist, zeigen einen von der der körnigen, krystallinen Disäure durchaus abweichenden Gang. Die erste Schwefelsäure mit einer Dampftension von 8.1 mm vermag den Wasser-Gehalt nur auf etwa 40% zu erniedrigen, da aus den Capillaren des Gels das Adsorptionswasser infolge der starken Tensionsverminderung nicht entweichen kann. Die capillarchemischen Komplikationen, die hier in ausgesprochenem Maße in den Vordergrund treten, lassen es, wie schon früher von uns betont wurde, als hoffnungslos erscheinen, mit Hilfe der isothermalen Entwässerung eine Lösung des in Rede stehenden Problems zu finden.

Es bleibt also, wenn man von der Gefriermethode Foote und Saxtons⁶⁾ absieht, nur noch die rein präparative Entwässerung übrig, das Herauswaschen des nicht gebundenen Wassers mit einem organischen Lösungsmittel wie Alkohol oder Aceton. Dieses Verfahren ist zwar theoretisch nicht ohne Bedenken — wir erkennen den Einwand, welchen R. Zsigmondy⁷⁾ erhoben hat, vollkommen an —, es ist aber andererseits durchaus möglich, daß es zu richtigen Werten führen kann. Wir erinnern daran, daß es mit seiner Hilfe gelang, die nach unserem Verfahren dargestellten Meta- und Dikieselsäure-Präparate glatt von allem Adsorptionswasser zu befreien und so die Hydrate, deren einheitlicher Charakter inzwischen bewiesen ist, in reiner Form heraus zu präparieren⁸⁾.

Die Entwässerung der Gele geschah folgendermaßen: Die nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellten und gereinigten, wasserreichen Präparate wurden 10-mal mit je 100 ccm Aceton auf der Schüttelmaschine behandelt, darauf durch 5-maliges Schütteln mit je 100 ccm Petroläther vom adsorbierten Aceton und endlich durch 6-stdg. Verbleiben im Vakuum-Exsiccator von den Resten des Petroläthers befreit. Mit jeder Beschickung blieb das Gel etwa 3 Stdn. in Berührung, die Einwirkungsdauer der Waschflüssigkeiten betrug also insgesamt rund 48 Stdn. In einem Falle wurde die Waschung mit Aceton auf 200 Stdn. ausgedehnt (Versuch 4 in Tabelle 1). Ein abweichendes Resultat wurde hierbei nicht erhalten. Dagegen zeigte sich, daß bei Verwendung von Äthyläther an Stelle des Petroläthers die letzten Reste des Acetons nicht oder nur sehr schwierig zu entfernen sind. So behandelte Präparate (vergl. Versuch 5) riechen auch nach der Behandlung im Vakuum noch deutlich nach Aceton, zeigen nach dem Glühen eine Graufärbung durch Kohleteilchen und ergeben infolge der zurückgebliebenen Reste organischer Flüssigkeit einen scheinbar zu hohen End-Wassergehalt.

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 1103 [1917].

⁷⁾ B. **59**, 470 [1926].

⁸⁾ vergl. Mitteilung II, B. **58**, 73 [1925], Tabelle I. Man beachte, wie genau die Werte für die wirklichen Hydrate (Metasäure bei 0° (A 28—34) und Disäure (B 17 und 18) hier stimmen und wie schwankend sie bei den Mischungen (A 19—27 mit bereits zersetzer Metasäure und der vermeintlichen Granat- und Trisäure) ausfielen.

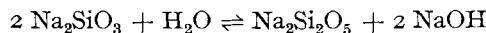
Das Ergebnis dieser Versuche, wiedergegeben in Tabelle I, ist recht bemerkenswert. Aus allen Gelen, seien sie nun aus Na_2SiO_3 - oder $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Lösungen entstanden, läßt sich das Wasser bis auf rund 13%, d. h. bis auf den der Disäure $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zukommenden Gehalt, entfernen. Nehmen wir an, daß das mit Aceton nicht entfernbare Wasser chemisch gebunden ist, so heißt dies, daß in den Kieselsäure-Gelen ein SiO_2 -Hydrat, und zwar die Disäure $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, vorhanden ist.

Tabelle I.

Nr.	Ausgangs-lösung	Wasser-Gehalt nach Aceton-Trocknung in %	Bemerkung
1	Na_2SiO_3	13.9	Mit Aceton und Petroläther behandelt
2	"	13.8	"
3	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	12.9	"
4	"	13.4	200 Stdn. Aceton-Einwirkung
5	"	15.5	Mit Äthyläther nachbehandelt
6	NaHSiO_3	14.1	Behandlung wie bei 1.
7	"	13.9	" " "

Zu dieser Schlußfolgerung sehen wir uns berechtigt, weil 1. die Werte hinreichende Übereinstimmung zeigen, insbesondere unabhängig von der Dauer der Aceton-Einwirkung sind, 2. es als höchst unwahrscheinlich anzusehen ist, daß, alles Wasser als Adsorptionswasser angenommen, der mit Aceton nicht entfernbare, also in unzugänglichen Capillaren eingeschlossene, Anteil „zufällig“ grade so groß wie der Gehalt eines der beiden existierenden Hydrate des Siliciumdioxyds sein soll.

Die Tatsache, daß sowohl die aus Natrium-metasilicat- wie die aus Disilicat-Lösungen gewonnenen Gele das gleiche Hydrat enthalten, erklärt sich ohne weiteres aus der im nächsten Abschnitt zu besprechenden Erscheinung, daß in Alkalisilicat-Lösungen ein Hydrolysen-Gleichgewicht nach:



vorliegt. Bei der Neutralisation mit Salzsäure wird dieses völlig nach rechts verschoben, aus den $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ -Ionen entsteht das (vermutlich monomere) Hydrat $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, welches sich rasch polymerisiert und in dieser Form das chemische Individuum des entstehenden Kieselsäure-Gels ausmacht. Daß die Kieselsäure-Gele sich von den nach unserer Methode hergestellten pulvriegen Kieselsäure-Präparaten kolloidchemisch, im besonderen betreffs des Absorptionsvermögens, stark unterscheiden, geht bereits aus dem Gang der Isothermen hervor. Zur genaueren zahlenmäßigen Kennzeichnung dieses Unterschiedes führten wir an aceton-getrockneten Präparaten gleichen Wasser-Gehaltes vergleichende Versuche über Wasser- und Benzol-Dampf durch. Zur Einstellung des Absorptions-Gleichgewichts werden bei der Versuchs-Temperatur von 12° in beiden Fällen etwa 50 Stdn. benötigt. Die aufgenommenen Dämpfe lassen sich durch Abpumpen wieder quantitativ entfernen. Aus den nachstehenden Versuchsdaten geht hervor, daß das amorphe Hydrat des Gels

etwa die 5-fache Menge der von der krystallinen Disäure aufgenommenen Dämpfe zu absorbieren vermag.

Präparat	Wasser-Gehalt vor dem Versuch	Absorption bei 12^0 in % Wasser-Dampf	Absorption bei 12^0 in % Benzol-Dampf
Gel	13.9	34.6	39.4
kryst. Disäure	13.1	8.8	7.1

3. Die Lösungen der Alkalisilicate.

Im Zusammenhang mit dem Studium der Siliciumdioxyd-Hydrate interessiert die Frage, welche Kieselsäure-Ionen in wässriger Lösung aufzutreten vermögen. Die erste Arbeit, welche hierauf Bezug nimmt, stammt von Kohlrausch⁹⁾. Mit Hilfe von Leitfähigkeits-Messungen an Natriumsilicat-Lösungen kam er zu dem Schluß, daß die einzige, in Lösung existierende Verbindung das Disilicat $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ wäre. Messungen über den Hydrolysengrad solcher Lösungen lagen vor von Kahlenberg und Lincoln¹⁰⁾, sowie von R. Bogue¹¹⁾.

Während wir mit unseren Untersuchungen beschäftigt waren, erschienen die auf dem gleichen Gebiete liegenden Arbeiten von G. Hägg¹²⁾, R. W. Harman¹³⁾ und V. R. Main¹⁴⁾. Wir verweisen besonders auf die ausführliche und sorgfältige Studie von Hägg über die Hydrolyse der Natriumsilicate und beschränken uns hier betreffs der eigenen Resultate auf eine kurze tabellarische Wiedergabe der Ergebnisse, die wir durch Bestimmung der H-Ionen-Konzentration in Lösungen von krystallisiertem Na_2SiO_3 und $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bei 20^0 auf elektrometrischem Wege erhielten (Tabelle 2). Wenn man berücksichtigt,

Tabelle 2.

Silicat	Normalität	MV gegen ges. HgCl_2 -Elektr.	pH	[H]	Hydrolysengrad in %
Na_2SiO_3	0.93	1008	13.15	7.08×10^{-14}	14.1
	0.1	968	12.45	3.55×10^{-13}	28.2
	0.01	914	11.50	3.16×10^{-12}	31.6
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	0.977	964	12.39	4.07×10^{-13}	2.4
	0.10	930	11.78	1.66×10^{-12}	6.0

daß die Herstellung absolut kohlensäure-freier Alkalisilicat-Lösungen ungemein schwierig ist, kann man von einer befriedigenden Übereinstimmung zwischen den Werten von Hägg und denen von uns sprechen. Beachtenswert ist der geringe Hydrolysengrad der Disilicat-Lösung mit 2.4% in normaler Lösung.

⁹⁾ Wied. Ann. **47**, 756 [1893]; Ztschr. physikal. Chem. **12**, 773 [1893].

¹⁰⁾ Journ. physical Chem. **2**, 77 [1898].

¹¹⁾ Journ. physical Chem. **42**, 2575 [1920].

¹²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **155**, 21 [1926].

¹³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **29**, 1155 [1925], **30**, 359 [1926].

¹⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **30**, 535 [1926].

G. Hägg kommt auf Grund von Berechnungen zu dem Ergebnis, daß die einzigen Silicate, die in wässriger Lösung existieren, das Meta- und das Disilicat seien. Zu demselben Resultat gelangten wir an Hand von Versuchen, die darauf hinzielten, mittels Fällungsreaktionen die verschiedenen Kiesel-säure-Ionen in der Lösung zu erfassen.

Wegen der verhältnismäßig großen Löslichkeit des Hydroxyds erschien uns das Barium als fällendes Ion besonders geeignet, eine Verunreinigung des gefällten Silicates durch Bariumhydroxyd ist hier im Gegensatz zu Versuchen mit Schwermetallen nicht zu erwarten. Zur Umsetzung wurde 2-proz. Bariumchlorid-Lösung mit einem Überschuß von etwa 10% in die verschiedenen Silicat-Lösungen, die ihrerseits einprozentig und gegebenenfalls noch mit Natriumhydroxyd versetzt waren, einfließen gelassen. Die Menge der zur Verschiebung des Hydrolysen-Gleichgewichts dienenden Natronlauge ist aus Spalte 2 der nachfolgenden Tabelle 3 zu ersehen, in der die gesamten Mole Base einschließlich der aus dem Natriumsilicat selbst stammenden, bezogen auf 1 Mol. SiO_2 , angegeben sind.

Tabelle 3.

Silicat-Lösung	Mole Base auf 1 SiO_2	Molverhältnis des Fällungsproduktes BaO : SiO_2	Formel
NaHSiO_3	1	1 : 1.93	
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	1	1 : 2.13	
Na_2SiO_3	2	1 : 1.49	
Li_4SiO_4	4	1 : 1.37	
NaHSiO_3	11	1 : 1.26	Genische von BaSi_2O_5 u. BaSiO_3
NaHSiO_3	15	1 : 1.09	
Li_4SiO_4	16	1 : 1.02	BaSiO_3

Aus der Zusammensetzung des Fällungsproduktes (Spalte 3 und 4) ergibt sich, daß aus der Lösung des Disilicates $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ oder auch des sauren Silicates NaHSiO_3 (welches in Form des Merckschen Präparates zur Anwendung kam) in glatter Ionen-Reaktion das Disilicat BaSi_2O_5 erhalten wird (Versuche 1 und 2). Aus der Lösung von Na_2SiO_3 fällt ein Gemisch von Barium-meta- und -disilicat (3), weil hier ein Hydrolysen-Gleichgewicht nach $2 \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 2 \text{NaOH}$ herrscht. Unter der Voraussetzung, daß die Bariumsilicate gleich schwerlöslich sind, folgt aus dem Molverhältnis $\text{BaO} : \text{SiO}_2$ gleich 1 : 1.5, daß die Konstante dieses Gleichgewichts annähernd 1 beträgt. Setzt man zur Alkalisisilicat-Lösung steigende Mengen NaOH, so wird das Gleichgewicht von rechts nach links verschoben (Versuch 5 und 6), und bei einem Überschuß von 14 Molen wird die Lösung praktisch frei von $\text{Si}_2\text{O}_5^{4-}$ -Ionen. Jetzt erst fällt aus der Lösung das reine Barium-metasilicat, BaSiO_3 , aus. Orthosilicat-Ionen, SiO_4^{4-} , sind überhaupt nicht realisierbar. Aus der reinen Lösung des Lithium-orthosilicates (das Natriumsalz ist nicht kohlen-säure-frei zu erschmelzen) fällt ein Gemisch von Di- und Metasilicat (Versuch 4), und selbst ein Überschuß von 12 Molen Base (Versuch 7) vermag die nach:



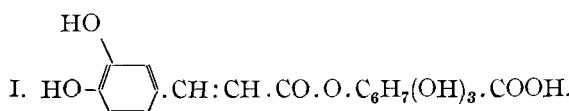
verlaufende Hydrolyse nicht bis zur merklichen Entstehung von SiO_4^{4-} -Ionen rückläufig zu machen, da aus einer so alkalischen Lösung nur erst das Metasilicat rein gefällt wird. In wässriger Lösung der Alkalisilicate existieren mithin nur zwei Ionen-Arten, SiO_3^{2-} und $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, von denen das erstere Ion auch nur in stark alkalischer Lösung in meßbarer Menge vorzufinden ist.

Zusammengefaßt ergibt sich für die Chemie der Kieselsäure jetzt folgendes Bild: Das Siliciumdioxyd vermag zwei Hydrate zu bilden: $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Meta- und Dikieselsäure. Letztere kann unter bestimmten Umständen krystallin erhalten werden. In amorphem Zustand bildet sie mit größter Wahrscheinlichkeit das chemische Individuum der Kieselsäure-Gallerten. Die den beiden Hydraten entsprechenden Ionen SiO_3^{2-} und $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ liegen in den hydrolytisch beträchtlich, aber durchaus nicht vollständig gespaltenen Alkalisilicat-Lösungen vor, und zwar nebeneinander in einem Gleichgewicht, das normalerweise zugunsten der Disilicat-Ionen verschoben ist.

401. Karl Josephson: Monoacyl-Derivate der Chinasäure (I., vorläuf. Mitteil.).

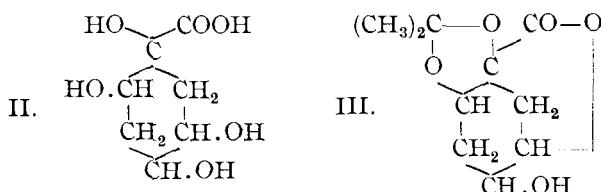
[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Stockholm.]
(Eingegangen am 26. September 1927.)

Den Monoacyl-Verbindungen der Chinasäure kommt besonders deshalb ein hohes Interesse zu, da die in den Kaffeebohnen von Payen¹⁾ aufgefundene sog. Chlorogensäure ein echtes Depsid der Kaffeesäure mit der Chinasäure darstellt. Aus den gründlichen Untersuchungen Gorters²⁾, sowie aus eigenen Versuchen hat Freudenberg³⁾ den Schluß gezogen, daß in der Chlorogensäure (I) die Kaffeesäure mit ihrem Carboxyl an einem Hydroxyl der Chinasäure haftet:



Welches Hydroxyl der Chinasäure die Bindung vermittelt, konnte, wie Freudenberg bemerkt, damals nicht aufgeklärt werden, da die Konstitution der Chinasäure zu jener Zeit noch nicht endgültig festgestellt worden war.

Durch die 1925 erschienene Arbeit von P. Karrer, Rose Widmer und P. Riso⁴⁾ ist nun die Konstitution (und die Konfiguration) der Chinasäure aufgeklärt worden. Die von diesen Forschern mitgeteilten Ergebnisse beweisen, daß der Chinasäure die Formel II zukommt.



¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3] **26**, 108 [1849].

²⁾ A. **358**, 327 [1908], **359**, 217 [1908]; Arch. Pharmaz. / Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **247**, 184 [1909]; A. **379**, 110 [1911].

³⁾ B. **53**, 232 [1920].

⁴⁾ Helv. chim. Acta **8**, 195 [1925].