176. Robert Schwarz und Otto Liede: Ammonium-silicat, IV.: Über Alterung und Umschlag des Kieselsäure-Gels und über den Lösungsvorgang der Kieselsäure in Ammoniak.

[Aus dem Chem. Institut (Naturw. Abt.) zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 26. Juni 1920.)

Die bisherigen Untersuchungen¹⁾ über das Ammonium-silicat haben gezeigt, daß die Auflösung der Kieselsäure durch wäßriges Ammoniak in bestimmter Weise von verschiedenen Faktoren beeinflusst wird. Als der sowohl hinsichtlich der gelösten Menge wie auch hinsichtlich des Endzustandes in Lösung am stärksten hervortretende Faktor wurde der Wassergehalt erkannt. Daß auch Bildungsart und Alter der Kieselsäure bei dem Vorgange eine Rolle zu spielen scheinen, mußte ebenfalls aus einigen Versuchen geschlossen werden.

Der eingehenderen Bearbeitung dieser Punkte haben wir uns nunmehr zugewendet und uns gleichzeitig bemüht, die schon genauer verfolgte Frage nach der Abhängigkeit vom Wassergehalt noch weiter zu klären.

Weiterhin versuchten wir, einen Einblick in den Lösungsvorgang zu bekommen. Hierbei galt es vor allem festzustellen, ob der erreichte molekulardisperse Zustand der Kieselsäure durch allmähliche, immer weitergehende Zerteilung über den kolloiden Zustand erreicht wird, oder ob die kolloiden Anteile der Lösung sekundär durch eine Hydrolyse des Silicates etwa im Sinne einer Gleichung wie:

auftreten.

Der Einfluß des Umschlagpunktes und der Alterung.

Die augenfälligste Erscheinung bei der Entwässerung eines Kieselsäure-Gels ist der »Umschlagpunkt« von Bemmelen²⁾, in dem die durchsichtige, glasartige Masse sich opal zu trüben beginnt. Es erhob sich die Frage, ob die Veränderungen, welche die Kieselsäure in diesem Punkte erleidet, sich bei dem Auflösungsprozeß und im gelösten Zustande irgendwie bemerkbar machen würden.

Die zur Klärung dieser Frage unternommenen Versuche, bei denen gleichzeitig auch die Alterungserscheinungen mit in Betracht gezogen werden konnten, stellten wir mit einem aus Siliciumtetrachlorid durch Hydrolyse mit Wasser von 15° erhaltenem Gel an, das

¹⁾ B. 49, 2358 [1916]; 52, 601 [1919]; 53, 1 [1920].

²⁾ Z. a. Ch. 13, 233.

bis zur völligen Reinheit in der früher beschriebenen Weise 28 Tage dialysiert worden war und einen Wassergehalt von 95.4 % besaß. Das Präparat stellte eine gleichmäßig durchsichtige, fast wasserklare Gallerte dar. Es wurde in einem Exsiccator ohne Trocknungsmittel bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Als Nullzeit wurde die Beendigung des Dialysierprozesses angenommen.

2 Tage alt, ergab diese Kieselsäure, in 3-n.-Ammoniak gelöst — in Übereinstimmung mit den früher an wasserreichen Hydraten gefundenen Zahlen — für $\frac{\Delta K}{m} = Q$ den Wert $70 \cdot 10^{-41}$.

Tabelle 1.

Abhängigkeit des Quotienten $\frac{\Delta K}{M}$ vom Alter und Umschlagpunkt.

(Gel aus SiCl_4 , umgesetzt mit 80 ccm 3-n.- NH_3 bei 18°).

Ver- such Nr.	Alter in Tagen	Wasser- gehalt in %	Aussehen	$\Delta K \cdot 10^5$	in Lösung gef. SiO_2 in g	$Q \cdot 10^4$
1	2	95.4	glasig, wasserklar	35	0.0502	70
2	22	90.8	unverändert	20.7	0.0438	48
3	28	83	umgeschlagen, kreideartig getrübt	9.2	0.0332	28
4	33	74.6	klar	56	0.0769	75
5	38	17.0	umgeschlagen, kreideartig, getrock- net bei $109^\circ 2$ Stdn.	15	0.0297	51
6	57	70.7	umgeschlagen	11.2	0.0360	31

Aus den Angaben der Tabelle 1 geht nun weiter hervor, daß bei einem Alter von 22 Tagen und einem Wassergehalt von 91 % der Q-Wert auf $47.6 \cdot 10^{-4}$ gesunken war. Nach weiteren 6 Tagen (Alter 28 Tage) trat der Umschlag ein; der Wassergehalt betrug in diesem Zeitpunkte 83 %. Für Q ergab sich $27.7 \cdot 10^{-4}$.

Da der Umschlag nicht gleichförmig die gesamte Menge des Gels betroffen hatte, vielmehr noch ein reichlicher Teil an völlig klaren Stücken vorhanden war, wurde mit diesen, nach 32 Tagen, während denen der Wassergehalt auf 74.6 % weitergesunken, wiederum eine Löslichkeits- und Leitfähigkeitsbestimmung ausgeführt und es ergab sich, daß in diesem klaren, zwar gealterten, aber nicht zum Umschlag neigenden Gele der Q-Wert noch der alte, nämlich $74.9 \cdot 10^{-4}$, geblieben war. Erst nach 57 Tagen bequeme sich auch dieser Teil zum

¹⁾ Wegen der Ermittlung und Bedeutung von Q vergl. B. 53, 4 [1920].

Umschlage, der Wassergehalt betrug dabei 70 %. Jetzt sank auch hier der Q-Wert auf die bei dem frühzeitig umgeschlagenen Teile ermittelte Stufe, er betrug $31 \cdot 10^{-4}$.

Es zeigt sich also auch bei diesen Versuchen mit freiwilliger Abgabe des Wassers die stufenweise Abnahme des Q-Wertes, wie sie ganz analog früher bei der Wasserentziehung durch Erhitzen beobachtet worden war. Wieder liegen die Werte um die Zahlen 75, 50 und 25, ja die Annäherung ist im allgemeinen hier noch weit ausgesprochen¹⁾. Während aber die Werte 50 und 25 bei der Entwässerung durch Erhitzen dann erreicht werden, wenn der Wassergehalt stark herabgemindert ist, nämlich ungefähr unter 20 % bzw. 2 % liegt, treten bei der Alterung und dem freiwilligen Wasserverlust bei niedriger Temperatur folgende Erscheinungen auf:

Der Wert 50 gehört der gealterten, noch sehr wasserreichen Säure vor dem Umschlagpunkt; ist der Umschlag eingetreten, so sinkt Q auf 25 (obwohl der Wassergehalt noch über 80 % beträgt!).

Nun entziehen sich aber einzelne Teile eines zunächst homogen erscheinenden Präparates dem Umschlag aus uns zunächst nicht bekannten Gründen²⁾. Diese behalten den hohen Wert 75 bei, sie altern — wenn man die Leitfähigkeit und Löslichkeit als Kriterium dafür ansehen will. — nicht; führt man den Umschlag durch Erhitzen auf 100° künstlich herbei, so erhält man den Wert 50 (bei einem Wassergehalt von 17 %, also unter Bestätigung unserer früheren Bestimmungen). Tritt nun nach Ablauf von 2 Monaten endlich der freiwillige Umschlag ein, so wird wieder $Q = 25$.

Bei einem Erklärungsversuch für diese Erscheinungen wird man sich der bereits vorliegenden Arbeiten³⁾ über die Entwässerung der Kieselsäure, insbesondere derer von Bemmelen, zu erinnern haben.

Aus ihnen ergibt sich, daß das Wasser im Kieselsäure-Gel nicht chemisch gebunden, sondern lediglich absorbiert ist. Anzeichen für die Existenz bestimmter Hydrate, also definierter, eigentlicher Kieselsäuren, sind nicht vorhanden. Da nun aber, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, bei Veränderungen in dem System $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ durch Wasserabgabe eine Veränderung des SiO_2 ,

¹⁾ Zur Bewertung der Genauigkeit sei bemerkt, daß eine Differenz von 1 mg in Lösung befindlicher SiO_2 rund eine Differenz von 2 Einheiten des Q-Wertes zur Folge hat.

²⁾ Vielleicht spielen Spuren von Verunreinigungen eine Rolle.

³⁾ Vergleiche hierzu die kritische Besprechung der Literatur in R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 2. Aufl., Kap. 60 u. f.

und zwar, wie die stufenweise Abnahme der Q-Werte zeigt, im Sinne einer Kondensation oder Polymerisation eintritt, so folgt, daß das Wasser, wenn es auch nicht chemisch mit der Kieselsäure verbunden ist, doch für den Zustand derselben verantwortlich ist.

Bei der einfachen Alterung erfolgt, ohne daß rein äußerlich eine Veränderung des Gels sich kenntlich macht, die Kondensation im Sinne der Entstehung von $(\text{SiO}_2)_{2x}$. Oder umgekehrt: Der Alterungsprozeß besteht in einer Kondensation des $(\text{SiO}_2)_x$ zu $(\text{SiO}_2)_{2x}$.

Eine weitere Kondensation erfolgt dann unter Bildung von $(\text{SiO}_2)_{3x}$, wenn die Veränderungen in dem System Kieselsäure-Wasser eintreten, welche äußerlich als »Umschlag« gekennzeichnet sind.

Dieselben Erscheinungen können nun auch, wie früher gezeigt wurde, dadurch erzielt werden, daß dem Gel zwangsweise das Wasser durch Erhitzen entzogen wird. Hier ist jedoch behufs Erreichung desselben Endzustandes ein weit größerer Wasserverlust nötig. Eine begründete Erklärung für diese Abweichung können wir nicht angeben. Vielleicht hängt sie damit zusammen, daß hier die Entstehung und Vergrößerung der Hohlräume so außerordentlich viel schneller erfolgt und wegen dieser zeitlichen Differenz die Teilchenvergrößerung erst erreicht wird, wenn schon bedeutend mehr Wasser das Gel verlassen hat.

Die vorliegende Untersuchung bestätigt somit erstmalig auf experimenteller Grundlage die Theorie R. Zsigmondys¹⁾, der betreffs der Frage nach der Natur der irreversiblen Änderungen im Bau des Kieselsäure-Gels, die mit der Zeit eintreten, den Satz aussprach, daß eine Teilchenvereinigung und die Vergrößerung von Ultramikronen auf Kosten kleinerer, also Teilchenwachstum, in Betracht gezogen werden müsse.

Über den Lösungsvorgang der Kieselsäure.

Bei der Untersuchung der Ammonium-silicat-Lösungen hatten wir uns früher darauf beschränkt, die wahrhaft gelösten Mengen der Kieselsäure, die ja für die Ergebnisse aus den Leitfähigkeitsmessungen den wesentlichen Punkt ausmachen, zu ermitteln, indem wir die Lösung von ihrem Bodenkörper und der gegebenenfalls vorhandenen kolloidalen Kieselsäure durch Ultrafiltration trennten.

Wir wandten uns nunmehr zur Beantwortung der Frage, inwieweit die Kieselsäure durch das Ammoniak zur kolloidalen Lösung

¹⁾ Z. a. Ch. 71, 370 [1911]

peptisiert, und wie weit sie als Salz zum molekulardispersen Zustand gelöst wird. Daß beide Vorgänge sich abspielen, ging bereits aus der ersten Untersuchung¹⁾ hervor.

Für die Bestimmung des Verhältnisses der kolloidisierten zur wirklich gelösten Kieselsäure bedienen wir uns der Tatsache, daß die kolloiden Teilchen gewöhnliche Papierfilter passieren, durch die Zsigmondyschen Ultrafilter aber zurückgehalten werden²⁾. Das Verfahren war dementsprechend folgendes:

Die Umsetzung des Kieselsäure-Hydrates mit Ammoniak erfolgte in dem zur Messung der Leitfähigkeit dienenden (früher beschriebenen) Quarzglas-Gefäß. Auf diese Weise vermieden wir die Einwirkung des Alkalis des Glases, das, wie weiter unten gezeigt wird, Störungen hervorruft. Gleichzeitig konnten wir so Hand in Hand mit der Löslichkeit auch die Leitfähigkeitszunahme messend verfolgen. Nach Ablauf bestimmter Zeiten wurde die Lösung zunächst durch ein Papierfilter (Schleicher & Schüll Nr. 589), dann sogleich das Filtrat weiter durch ein Membranfilter höchster Feinheit (Nr. 1200 von E. de Haen) filtriert. Das Papierfilter wurde verascht und der Rückstand als SiO_2 gewogen. Das Filtrat des Ultrafilters wurde eingedampft und das SiO_2 ebenfalls gewogen. Die Differenz zwischen der angewandten Menge (wasserfreier) Kieselsäure und der Summe der beiden so gefundenen SiO_2 -Mengen entspricht der kolloidalen Kieselsäure, die das Ultrafilter zurückgehalten hatte.

Tabelle 2.

Messung des Leitvermögens.

A. Versuch mit SiO_2 aus SiF_4 mit 12.7% Wassergehalt.
(0.1500 g in 80 ccm 3-n.- NH_3 . $T = 18^\circ$)

Messungszeiten in Stdn.	K	$\Delta K \cdot 10^5$	gel. SiO_2 im Ultrafiltrat in g	$Q \cdot 10^4$
0	$K = 0.00105$			
8	137	32	0.0456	70
24	157	52	0.0688	75
30	164	59		
48	175	70	0.0842	84
72	179	74		
95	180	75	0.0952	78

¹⁾ B. 49, 2358 [1916].

²⁾ Die Genauigkeit der Methode dürfte dadurch um ein wenig beeinträchtigt werden, daß geringe Mengen der kolloidalen Kieselsäure vom Papierfilter durch Adsorption zurückgehalten werden, und somit der unlösliche Teil etwas zu groß, der kolloidale Teil etwas zu klein ausfällt.

B. Versuch mit SiO_2 aus SiF_4 mit 82.4 % Wassergehalt.
(0.6490 g in 80 ccm 3-n- NH_3 . $T = 18^\circ$.)

Messungs- zeiten in Stdn.	K	$\Delta K \cdot 10^5$	gel. SiO_2 im Ultrafiltrat in g	$Q \cdot 10^4$
0	$K = 0.00105$			
18	149	44	0.0658	67
39	165	60	0.0838	72
87	177	72	0.0958	75

Unter Anwendung stets genau gleicher Mengen wurden auf diese Art vier Versuche von verschiedener, nämlich 8, 24, 48 und 95 Stdn. Dauer angestellt. Die gleichzeitige Messung der Leitfähigkeit zeigte uns bei dem längsten Versuch, daß bei etwa 72 Stdn. das Gleichgewicht erreicht ist, d. h. weder Leitvermögen und damit auch gelöste Menge nicht mehr zunahm (vergl. Tabelle 2). Der 95-Stdn.-Versuch kennzeichnet also den endgiltigen Zustand. In ihm sind, wie Tabelle 3 zeigt, 64 % SiO_2 wahrhaft gelöst, 8 % kolloidal gelöst und 28 % ungelöst. Die Versuche zeigen nun weiter, daß die molekular gelöste Menge während der Gesamtdauer wächst (vergl. die graphische Darstellung der Daten der Tabelle 3 in Fig. 2), was sich ja auch in der stetigen Erhöhung der Leitfähigkeit zu erkennen gibt. Es korrespondiert somit die Leitfähigkeitskurve (Fig. 1) mit der Löslichkeitskurve I in Fig. 2. Weiter ergibt sich, daß die kolloidal in Lösung befindliche Kieselsäure abnimmt, sie sinkt von 16 % bei achtstündiger Versuchsdauer auf 8 % bei 95 Stdn. Dauer.

Figur 1.

Leitfähigkeitszunahme von 3-n Ammoniak mit Kieselsäure-hydrat von 12.7% Wassergehalt.

Die wahrhaft gelöste Kieselsäure wächst also auf Kosten der kolloidalen, woraus man den Schluß ziehen kann, daß die Bildung der kolloidalen Lösung, die Peptisation, der primäre Vorgang ist, dem sich sekundär die weitere Zerteilung bis zur Bildung einer molekular-dispersen Lösung ausschließt, daß also nicht umgekehrt die kolloidale Kieselsäure aus der krystalloiden nachträglich durch Koagulation entsteht. Die Salzbildung der Kieselsäure mit Ammoniumhydroxyd geht also über den Peptisationsvorgang.

Tabelle 3.

Löslichkeitsbestimmung im Quarzglas-Gefäß.

Reihe A: Kieselsäure-hydrat mit 12.7 % Wassergehalt.

(0.1500 g in 80 ccm 3-n.NH₃, T = 18°.)

Nr.	Versuchs- dauer in Stdn.	gelöstes SiO ₂ im Ultra- filtrat in g	ungelöst g	koll. gelöst g	in Prozenten		
					gelöst	ungelöst	koll. gelöst
1	8	0.0456	0.0795	0.0239	30.6	53.4	16.0
2	24	0.0688	0.0611	0.0209	46.2	41.0	12.8
3	48	0.0842	0.0484	0.0164	56.5	32.5	11.0
4	95	0.0952	0.0417	0.0121	63.9	28.0	8.1

Reihe B: Kieselsäure-hydrat mit 82.4 % Wassergehalt.

(0.6490 g in 80 ccm 3-n.NH₃, T = 18°.)

Nr.	Versuchs- dauer in Stdn.	gelöstes SiO ₂ im Ultra- filtrat in g	ungelöst g	koll. gelöst g	in Prozenten		
					gelöst	ungelöst	koll. gelöst
5	18	0.0658	0.0384	0.0098	57.7	33.7	8.6
6	39	0.0838	0.0262	0.0040	73.5	23.0	3.5
7	87	0.0958	0.0144	0.0038	84.0	12.6	3.3

Zur Kontrolle des eben beschriebenen Befundes wurde eine zweite Untersuchungsreihe, diesmal aber mit einer wasserreichen Kieselsäure (mit 82 % H₂O) durchgeführt. Die Daten finden sich unter B. in Tabelle 2 und 3. Abgesehen davon, daß die Gesamtlöslichkeit infolge des höheren Wassergehaltes eine größere ist, bestätigen sich hier alle Erscheinungen vollkommen; Q liegt in allen Fällen um 75, die Menge der kolloidal gelösten Kieselsäure nimmt mit der Zeit ab, während die der wahrhaft gelösten wächst.

Betrachtet man die in Spalte 5 der Tabelle 2 wiedergegebenen Q-Werte, so erkennt man, daß zwar in jedem Moment der Reaktion der Wert um 75 liegt, aber doch einer gewissen Schwankung unter-

liegt. Diese geringe Veränderlichkeit möchten wir nun nicht allein auf die Versuchsfehler zurückführen, und zwar deshalb nicht, weil in allen Fällen eine Art Regelmäßigkeit zu beobachten ist. Der Wert wächst nämlich mit zunehmender Versuchsdauer, d. h. mit der Verringerung der kolloidalen Menge. Die spezifische Leitfähigkeit wird durch den hemmenden Einfluß der kolloidalen Teilchen heruntergedrückt und veranlaßt so das Absinken von Q mit zunehmender Menge. Erheblich und für das Endergebnis von Belang ist dieser störende Einfluß aber nicht, da selbst durch prozentual reichliche Mengen die Größenordnung des Q -Wertes nicht berührt wird. Bei Versuch 1 ist der kolloidale Anteil gleich 50 % der gelösten Menge und dabei $Q = 70$, in Versuch 4 ist er gleich 12 % und $Q = 78$.

Tabelle 4.
Löslichkeitsbestimmung in Glasgefäßen.
(In 80 ccm 3-n.NH₃, T = 18°.)

Nr.	Dauer in Stdn.	angew. SiO ₂		gelöst g	ungelöst g	koll. gelöst g	in Prozenten		
		Gehalt H ₂ O %	Menge g				gelöst	ungelöst	koll. gelöst
1	8	16.9	0.1990	0.1548	0.0076	0.0030	93.6	4.6	1.8
2	24.5		0.2002	0.1537	0.0053	0.0074	92.4	3.2	4.4
3	68		0.2028	0.1562	0.0037	0.0086	92.7	2.2	5.1
4	139		0.2020	0.1593	0.0028	0.0058	94.9	1.7	3.4

Es erscheint uns nicht unwesentlich, anschließend noch auf unsere ersten, in dem eben beschriebenen Sinne ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen, die in Stöpselflaschen aus gewöhnlichem Glase vorgenommen wurden, hinzuweisen. Gleichzeitig mit diesen Bestimmungen hatten wir mit derselben Substanz eine Leitfähigkeitsmessung in unserem Quarzglas-Gefäß durchgeführt. Bei Beendigung der Löslichkeitsbestimmungen zeigte sich nun das überraschende Ergebnis, daß die gelöste Menge bereits nach 8 Stdn. das Maximum, und zwar mit rund 93 % erreicht hatte (vergl. Tabelle 4). Hiergegen zeigte die gleichzeitig aufgenommene Leitfähigkeitskurve, daß, wie schon oben gesagt, das Ende der Umsetzung erst im Verlaufe von etwa 72 Stdn. erreicht wird. Da nun eine Vergrößerung der gelösten Menge notwendigerweise ebensolange stattfinden mußte, als eine Erhöhung der Leitfähigkeit eintrat, so ergab sich, daß zwischen beiden Parallelversuchen eine Unstimmigkeit herrschen mußte. Diese ist nun, wie die später im Quarzglas-Gefäß angestellten Löslichkeitsbestimmungen zeigen, auf die Verschiedenheit des Gefäßmaterials zurückzuführen und erklärt sich dadurch, daß das Alkali des Glases einen recht be-

deutenden Einfluß sowohl auf die Geschwindigkeit der Umsetzung wie auf die Menge der in Lösung gehenden Kieselsäure ausübt. In Fig. 2 ist der Löslichkeitsversuch im Glasgefäß graphisch als Kurve Ia wiedergegeben. Der Verlauf der Kurven I und Ia zeigt den Unterschied in auffälliger Weise und läßt erkennen, daß die typische Zeitreaktion unter dem Einfluß des Alkalis ihren Charakter fast völlig einbüßt, und daß die Menge des gelösten Anteiles sich sowohl auf Kosten des ungelösten wie auch des kolloidal gelösten Anteiles stark vergrößert.

Figur 2.

- I: Wahrhaft gelöste Menge. (Tabelle 3)
 II: Kolloidal gelöste Menge. (Tabelle 3)
 Ia: Wahrhaft gelöste Menge. (Tabelle 4)

Im Hinblick auf den aus unseren Versuchsergebnissen gezogenen Schluß, daß die in der Lösung auftretende kolloidale Kieselsäure eine Übergangsstufe zur molekulardispersen Salzlösung darstellt, möchten

wir auf die Arbeit von Kohlschütter und Frey¹⁾ über die Kolloidierung des festen Thoriumoxydes durch Salz- und Schwefelsäure hinweisen. Das Gepräge des ganzen Vorgangs ist zwar in vieler Hinsicht von dem vorliegenden Fall verschieden, jedoch kommen auch diese Autoren zu dem Schluß, daß das kolloidale Oxyd eine Stufe auf dem Wege vom festen Oxyd zur gelösten chemischen Verbindung ist.

177. J. Herzig und S. Zeisel: Zur Tautomerie des Resorcins.

(Eingegangen am 30. Juni 1920.)

In der Arbeit von Fuchs und Elsner²⁾ heißt es: »Bekanntlich ist es Adolf v. Baeyer nicht gelungen, die von ihm beim Phloroglucin entdeckte Tautomerie-Erscheinung beim Resorcin wiederzufinden. Wir glauben nun, mit vorliegender Mitteilung die Tautomerie des Resorcins erweisen zu können«.

Diese Äußerung kann wohl nur so verstanden werden, daß seit den negativen Versuchen von v. Baeyer in dieser Richtung beim Resorcin nichts geschehen wäre. Demgegenüber sei daran erinnert, daß wir im Anschluß an die positiven Resultate beim Phloroglucin unter vielen anderen Phenolen auch das Resorcin mit Kali und Jodalkyl behandelt und die Tautomerie desselben einwandfrei nachgewiesen haben³⁾. Es sind übrigens beim Resorcin auch von anderen Forschern Reaktionen beschrieben worden, welche auf die tautomere Form desselben zurückgeführt werden müssen.

Die interessante Beobachtung von Fuchs und Elsner kann also nur als eine Erweiterung und Bereicherung unserer Kenntnisse über das tautomere Verhalten des Resorcins gewertet werden, keineswegs aber als der erste Nachweis desselben.

¹⁾ Z. El. Ch. **22**, 145 [1916].

²⁾ B. **53**, 886 [1920].

³⁾ Von den diesbezüglichen acht Arbeiten sollen nur die über das Resorcin zitiert werden: M. **10**, 147 [1889] und **11**, 291 [1890].