

äthern gesammelten sauren Substanzen entwickelten beim Erwärmen mit Eisenchlorid deutlichen Xylochinongeruch, dürften deshalb etwas *p*-Xylohydrochinon-monoäthyläther enthalten haben. Bei mehrfacher, anfangs unter Zuhilfenahme von Tierkohle ausgeführter Krystallisation aus siedendem Ligroin verwandelten sie sich in weiße, atlasglänzende, flache, konstant bei 86° schmelzende, mit Eisenchlorid keinen Chinongeruch entwickelnde Nadeln, welche durch siedende Jodwasserstoffsäure in Äthyljodid und *m*-Xylorcin (Schmp. 124—125°) zerlegt wurden, demnach nur *m*-Xylorcin-monoäthyläther sein konnten. Direkter Vergleich mit einem Kontrollpräparat¹⁾ ergab in der Tat durchgängige Übereinstimmung.

Resultat: 12 g Xylochinoläther lieferten bei Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure:

fast 10 g *m*-Xylorciniäthyläther,
 etwa 1.7 g *p*-Xylohydrochinondiäthyläther (indirekt nachgewiesen),
 etwa 0.5 g *m*-Xylorcinmonoäthyläther,
 Spuren von *p*-Xylohydrochinonmonoäthyläther (?),
 wenig Harz.

Auch bei dieser Untersuchung wurde ich von Hrn. Dr. Johannes Frei in ausgezeichnete Weise unterstützt.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium d. Eidgenöss. Polytechnikums,
 Oktober 1901.

263. Otto Hauser: Über das 2:1-Ferroferrioxyd.

(Eingegangen am 2. April 1907.)

Vor einiger Zeit²⁾ habe ich an dieser Stelle ein Ferroferriammoniumcarbonat beschrieben, das dadurch bemerkenswert ist, daß es zwei Eisenatome im zweiwertigen und eins im dreiwertigen Zustand enthält. Die damals gemachten Angaben möchte ich durch einige Bemerkungen über das jenem Salze zugrunde liegende Oxyd ergänzen. Als Ausgangsmaterial diente das Ferroferricarbonat, $\text{Fe}_2(\text{NH}_4) \cdot (\text{CO}_3)_2 \text{Fe}^{\text{III}}\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, das nach der l. c. gegebenen Vorschrift dargestellt war. Seine Zusammensetzung wurde bei jedem Versuche kontrolliert, indem das Salz sofort nach dem Auswaschen in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Permanganat das Eisenoxydul und

¹⁾ S. die Abhandlung im gleichen Heft »Einwirkung von äthyl- und methylalkoholischer Schwefelsäure auf *as*-*m*-Xylylhydroxylamin. I. Xylochinoläther«.

²⁾ Diese Berichte 38, 2707 [1905].

nach dem Übersättigen mit Salzsäure das Gesamteisen mit Zinnchlorür und Jod zurücktitriert wurde. Es ergab sich in Übereinstimmung mit früheren Versuchen das Verhältnis des Eisenoxydulgehalts zum Gesamteisengehalt in vier verschiedenen Präparaten, wie 1:1.501, 1:1.500, 1:1.502, 1:1.501.

Um das Salz einigermaßen zu trocknen, habe ich es noch mit Alkohol und Äther gewaschen und dann sofort in heiße, starke Kalilauge geschüttet, durch die gleichzeitig ein lebhafter Strom von Leuchtgas geschickt wurde. Momentan scheidet sich ein tiefschwarzes Oxyd ab, das körnig ist und leicht filtriert und ausgewaschen werden kann. Zum Unterschied von den Oxyduloxiden von Haber¹⁾ und von Lefort²⁾ wird es unter der Flüssigkeit von einem kräftigen Hufeisenmagneten nicht angezogen. Weiterhin unterscheidet sich dieses Oxyduloxyd von den genannten beiden durch seine außerordentliche Unbeständigkeit gegenüber dem Luftsauerstoff. Während das Oxyduloxyd von Haber sich überhaupt nicht, das Lefortsche nur sehr langsam oxydiert, geht das vorliegende in wenigen Minuten unter heftigster Wärmeentwicklung in Sesquioxyd über; etwas beständiger ist es unter Wasser. Zur Feststellung seiner Zusammensetzung wurde der Niederschlag auf eine Nutsche gebracht und mit luftfreiem Wasser ausgewaschen, so daß seine Oberfläche nicht mit der Luft direkt in Berührung kam. Dann wurden unmittelbar von der Nutsche Proben der feuchten Substanz mit dem Platinlöffel entnommen und sofort in heißer, konzentrierter Salzsäure oder in starker, heißer Schwefelsäure gelöst. Im ersten Fall wurden zwei gleiche Teile der Lösung abpipettiert, in dem einen das Oxydeisen direkt, in dem anderen das Gesamteisen nach der Oxydation mit Kaliumchlorat durch Zinnchlorür und Jod gemessen. Im zweiten Fall wurde wie oben mit Permanganat oxydiert und mit Zinnchlorür zurücktitriert. Beide Methoden ergaben übereinstimmende Resultate, und zwar in 7 Versuchen an 4 verschiedenen Präparaten ein Verhältnis von Gesamteisen zu Oxydeisen wie 2.98:1, 3.02:1, 3.00:1, 2.96:1, 2.87:1, 2.94:1, 3.01:1, im Mittel 2.97:1. Damit ist die Existenz des 2:1-Oxyduloxids, $\text{Fe}_6\text{O}_7 = 4\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, als Anhydrid berechnet, sichergestellt. Wegen seiner außerordentlichen Empfindlichkeit gegen Sauerstoff, von dem es die geringsten Spuren absorbiert, kann es nur in einem völlig reinen, indifferenten Gasstrom getrocknet werden. Die Zusammensetzung des so bei 100° getrockneten Hydrats ist $\text{Fe}_6\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Es ist hier noch zu bemerken, daß das Sesquioxydhydrat, in welches das oben beschriebene Oxyduloxydhydrat an der Luft über-

¹⁾ Haber, Kaufmann, Ztschr. für Elektrochem. 7, 733.

²⁾ Lefort, Compt. rend. 34, 488; 69, 179.

geht, von dem gewöhnlichen in einigen Punkten sich unterscheidet. Es ist sehr viel dunkler gefärbt und ist sehr stark magnetisch, auch wenn sich in ihm kein Oxydul mehr nachweisen läßt.

Seine Zusammensetzung ist $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wird es auf ca. 300° erhitzt, so geht es in eine Anhydridform über, die gleichfalls noch magnetisch ist. Diese Eigenschaft verliert sich aber bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur. Zur Darstellung des magnetischen Sesquioxhydrats behandelt man das Oxyduloxyd unmittelbar nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther. Es färbt sich dann sofort unter heftigster Wärmeentwicklung braun¹⁾. Das spezifische Gewicht des magnetischen Sesquioxhydrats ist 3.58, das des bei 300° getrockneten Sesquioxids 4.35, das des höher erhitzten, nicht mehr magnetischen Oxyds 5.15.

Das Oxyduloxyd, Fe_6O_7 , besitzt noch ein gewisses Interesse dadurch, daß es die Base des natürlich vorkommenden Minerals Lievrit ist. Diesem kommt eine ganz analoge Konstitution zu²⁾, wie dem von mir hergestellten Carbonat, nämlich $(\text{SiO}_4)_2 \cdot (\overset{\text{III}}{\text{Fe}}\text{OH}) \overset{\text{II}}{\text{Fe}}_2 \text{Ca}$ ¹⁾ und $(\text{CO}_3)_3 \cdot \overset{\text{III}}{\text{Fe}} \text{O} \cdot \overset{\text{II}}{\text{Fe}}_2 (\text{NH}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Oxyduloxyd aus manganfreiem Lievrit von Elba erwies sich in seinen Eigenschaften als identisch mit dem künstlich hergestellten.

Charlottenburg, Anorgan. Laborat. der Techn. Hochschule.

264. F. Kehrman: Über eine neue chinoide Atomgruppierung, welche in Ontumkörpern vorkommen kann.

(Eingegangen am 12. April 1907.)

Auf der Tagesordnung des letzten Hefts Nr. 5 der Berichte³⁾ ist ein Referat über eine Arbeit von Willstätter und Parnas über 2.6-Naphthochinon angekündigt⁴⁾. Dieser Umstand veranlaßt mich, schon heute auf eine Frage einzugehen, die mich seit längerer Zeit beschäftigt, und welche, bereits durch ältere Beobachtungen angeregt, durch neue auf dem Gebiete der Azonium- und Azoxoniumfarbstoffe aktuell geworden ist.

¹⁾ Der quantitative Übergang in die Oxydationsstufe Fe_2O_3 erfordert ziemlich lange Zeit, ca. 4 Wochen, so daß man annehmen kann, daß Oxydationsstufenstufen existieren, obgleich ich bisher solche nicht habe erhalten können.

²⁾ Groth, Tabellar. Übersicht 1898, 119.

³⁾ Ausgegeben am 23. März 1907.

⁴⁾ Inzwischen auf S. 1406 ff. abgedruckt. Red.