

4. K. A. Hofmann und Kurt Hörschele: Das Magnesiumchlorid als Mineralisator. II: Das Urancerblau und das Wesen der konstitutiven Färbung. Das Magnesiarot und das Magnesiagrün.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laborator. der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1914.)

Wir haben schon früher¹⁾ über Versuche berichtet, aus denen hervorgeht, daß geschmolzenes, wasserfreies Magnesiumchlorid für viele anorganische Oxyde ein vortreffliches Krystallisationsmittel ist.

Außer der Herstellung krystallisierter Eisenspinelle gelang uns insbesondere die Gewinnung schön krystallisierter Oxyde und Oxychloride der seltenen Erden, deren Absorptionsspektren im reflektierten Licht wir bestimmten.

Auch wiesen wir darauf hin, daß unter allen Oxyden das Cerdioxid auffällt durch den prächtigen Glanz seiner farblosen, regnlären Krystalle, die bei oberflächlicher Betrachtung an Diamanten erinnern.

Wir haben nun diese Untersuchung fortgesetzt und berichten im Folgenden über diese neueren Ergebnisse, soweit sie allgemeineres Interesse bieten können.

Zunächst fanden wir, daß ähnlich wie das Praseodymoxyd auch das Uranoxyd mit dem Cerdioxid zusammen krystallisiert und diesem eine auffallende dunkelblaue Färbung erteilt.

Urancerblau.

Erhitzt man ein trocknes Gemisch von 5 Tln. Cerosulfat und 2 Tln. Uranyl-sulfat mit überschüssigem, wasserfreiem Magnesiumchlorid im bedeckten Porzellantiegel mit starkem Teclubrenner im Hempelofen 15 Stunden lang, so wirken die wasserdampfhaltigen Flammengase infolge des beschränkten Zutrittes langsam hydrolysierend auf das Chloridgemisch und man erhält neben glänzenden Periklaskrystallen (kryst. MgO) ein dunkelblaues, aus Würfelchen bestehendes Doppeloxyd von Cerdioxid mit Urandioxid, das durch Schlämmen mit 10-prozentiger Salzsäure von der Magnesia und von dem bisweilen mitauftretenden, spezifisch schwereren Urandioxid befreit wird.

Die dunkelblauen, im reflektierten Licht stark glänzenden, undurchsichtigen, meist würfelig ausgebildeten Kryställchen sind gegen Laugen und Säuren recht beständig, werden aber beim Abrauchen mit 60-proz. Schwefelsäure in die Sulfate übergeführt.

¹⁾ B. 47, 238 [1914].

Wie die quantitative Analyse ergab, wechselt das Verhältnis von Cerdioxyd zu Urandioxyd auch bei völlig einheitlich erscheinenden Präparaten je nach den speziellsten Entstehungsbedingungen nicht unerheblich, bleibt aber doch nahe an der Beziehung $\text{CeO}_2 : \text{UO}_2 = 2 : 1$.

Gefunden in 0.5980 g der reinsten Substanz, außer Spuren von Magnesia, 0.3412 g CeO_2 und 0.2518 g UO_2 , woraus sich das Verhältnis $\text{CeO}_2 : \text{UO}_2$ zu 2.1 : 1 ergibt.

Man darf zwar eine wahrscheinlich beschränkte Mischbarkeit des regulär krystallisierenden Cerdioxydes mit dem gleichfalls regulär krystallisierenden Urandioxyd für möglich halten, zumal da das vierwertige Uran auch sonst den vierwertigen Erdelementen auffallend ähnlich ist, wie sich namentlich aus der Fällbarkeit¹⁾ mit Oxalsäure ergibt, doch sprechen auch gewichtige Gründe für das Vorliegen einer chemischen Bindung im engeren Sinne des Wortes.

Hier fällt besonders die tiefblaue Farbe auf, die weder dem Cerdioxyd noch dem Urandioxyd eigen ist; denn Cerdioxyd liefert nur bei sehr hohen Temperaturen und bei Wasserausschluß durch Reduktion ein unbeständiges, blaues Oxyduloxyd, unter den hier gewählten Bedingungen aber immer nur farbloses Dioxyd, und Urandioxyd erscheint in feiner Verteilung rotbraun.

Daß unsere Präparate UO_2 und nicht etwa U_3O_8 enthalten, ergibt sich daraus, daß sie beim Rösten an der Luft langsam eine Gewichtszunahme erfahren, die dem Übergang von UO_2 in U_3O_8 entspricht, sowie daraus, daß höhere Uranoxyde unter der Magnesiumchlorid-Schmelze reines Urandioxyd liefern.

Um dieses besonders schön krystallisiert zu erhalten, schmilzt man 5 Tle. Natriumuranat mit 20 Tln. wasserfreiem Magnesiumchlorid unter den vorhin angegebenen Bedingungen. Die glänzend schwarzen Würfel lassen sich wegen ihrer Beständigkeit gegen verdünnte Säuren und wegen ihres sehr hohen spezifischen Gewichtes (D nahezu = 11) leicht isolieren. Die Analyse ergab, daß sie aus völlig reinem UO_2 bestehen.

0.9495 g Substanz mit Schwefelsäure (60-proz.) abgeraucht und wie üblich als Uranoxysulfid gefällt, lieferten beim Glühen an der Luft 0.9875 g U_3O_8 statt berechnet 0.9881 g U_3O_8 .

Von rauchender Salzsäure in der Hitze wird unser Präparat langsam zu grünem Uranosalz gelöst. Beim Rösten an der Luft erfolgt allmählicher, aber vollkommener Übergang in U_3O_8 , denn dieselben 0.9495 g Substanz gaben²⁾ im schräg gestellten Porzellantiegel auf dem Tcklubrenner nach 6 Stunden 0.9862 g U_3O_8 statt 0.9881 g U_3O_8 .

¹⁾ s. Kohlshütter und Rossi, B. 34, 1472 [1901].

²⁾ Vor dem später ausgeführten Abrauchen mit Schwefelsäure.

Gegen 3-prozentiges Wasserstoffsperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur wirkt dieses UO_2 ähnlich seiner Cerdioxydverbindung gut katalysierend, ohne sich sichtbar zu ändern.

Abgesehen von der bekannten Fähigkeit, seltene Erden, zumal Praseodymoxyd zu lösen und dem hier beschriebenen Verhalten gegen Uranoxyd, schließt das Cerdioxyd die sonst üblichen Färbungsmittel meistens aus. Z. B. konnten wir durch Zusätze von Chrom-, Kobalt-, Eisen-, Molybdän-, Titan-, Vanadinsalzen keine auffallend gefärbten Produkte erhalten.

Besonders eigenartig erscheint uns das Verhalten des vierwertigen Cers gegen das vierwertige Uran deshalb, weil es uns gelang, aus wäßrigen Lösungen eine gleichfalls tiefblau gefärbte Verbindung der beiden hydratischen Oxyde darzustellen.

Fällt man nämlich die mäßig verdünnte, wäßrige Lösung von 30 g Uranylнитrat und 45 g Ceronitrat (purissimum, frei von anderen seltenen Erden) mit überschüssigem Ammoniak oder auch mit verdünnter Kalilauge, so erhält man zunächst eine lehmgelbe, gequollene Masse, die nach 10—20 Minuten in eine viel dichtere, sich rasch absetzende, pulvrige, tiefblaue Fällung übergeht. Offenbar wirkt hier das zunächst ausfallende farblose Cerhydroxyd auf das gleichzeitig gefällte gelbe Ammonium- oder Kaliumuranat reduzierend, und die beiden Dioxyde vereinigen sich dann zu dem tiefblauen Doppeloxyd, das, abgesehen von seinem Wassergehalt, dem vorhin aus der Magnesiumchloridschmelze erzielten Produkt entspricht.

Daß hierbei eine Reduktion des Uranioxyds zum Uranoxyd eintritt, folgt daraus, daß Cerammoniumnitrat mit vierwertigem Cer und Uranylнитrat mit Lauge oder Ammoniak nur gelbe Niederschläge geben, die aber durch Zusatz starker Reduktionsmittel, wie Hydrazinhydrat, gleichfalls tiefblau werden.

Auch muß in dem tiefblauen Oxyd eine Verbindung, nicht eine einfache Mischung vorliegen, denn Cerosalz allein gibt bei alkalischer Fällung nur farbloses Cerhydroxyd, das durch teilweise Oxydation allmählich in ein trübe schwach bräunlich-violettes, mißfarbened Oxyduloxyd übergeht, und Uranosalze werden durch Ammoniak oder Alkalien in rotbraunen Flocken abgeschieden.

Die Isolierung der blauen Verbindung gelingt ziemlich befriedigend durch Sättigen der überstehenden Flüssigkeit mit Kohlensäure, Abdekantieren, Übergießen mit 3-proz. Ammoniak und abermaliges Einleiten von Kohlensäure, bis das überschüssige Uranoxyd als gelbes Uran-ammonium doppelcarbonat ausgezogen ist.

Doch muß diese Operation möglichst rasch ausgeführt werden, denn bei ca. 8-tägiger Behandlung mit der Ammoniumbicarbonatlösung

zerfällt die blaue Verbindung und schließlich hinterbleibt nur das farblose Cero-ammonium-carbonat, $Ce_2(CO_3)_2, (NH_4)_2CO_3, 6H_2O$, in Gestalt von doppeltbrechenden, lanzettförmigen Kryställchen.

Unter Beachtung dieses Umstandes erhielten wir auch bei einem Überschuß an Uransalz über das vorhin angegebene Verhältnis nach Aussehen, Verhalten und Zusammensetzung gut übereinstimmende Präparate als dunkelblaue, undeutlich krystalline Pulver.

Gegen verdünnte Alkalien ist das Urancerblau, wie die Darstellung lehrt, beständig; von Säuren, auch verdünnten, wird es bald gelöst.

Der Cergehalt wurde titrimetrisch zu 53.81% und 53.61% CeO_2 , durch Oxalsäurefällung aus der mit Bromwasser oxydierten Lösung zu 51.23% und 51.20% CeO_2 , gefunden; dies gibt im Mittel 52.46% CeO_2 .

Das Uran wurde aus den Filtraten der Oxalsäurefällungen mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt und als UO_2 gewogen: 42.13% UO_2 , 42.39% UO_2 , 41.99% UO_2 , also im Mittel 42.17% UO_2 .

Die Wasserbestimmung gab aus dem Gewichtsverlust beim Erhitzen 4.88% H_2O , durch Wägung des Wassers 4.97% H_2O , also im Mittel 4.93% H_2O . Dieses Wasser entweicht nicht im Vakuum über Phosphorpentoxyd, denn diese Präparate waren vor der Analyse im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

$UO_2(CeO_2)_2 + 2H_2O$. Ber. CeO_2 , 52.92, UO_2 , 41.55, H_2O 5.53.
Gef. » 52.46, » 42.17, » 4.93.

Obwohl diese Analyse eine gewisse Willkür einschließt, insofern als der Reinigungsprozeß, wie vorhin angegeben wurde, zeitlich beschränkt werden mußte, möchten wir dieses Doppeloxyd doch lieber für eine chemische Verbindung als für eine feste Lösung oder isomorphe Mischung ansehen, weil die tiefblaue Farbe eine abnorme, das heißt von der der Komponenten gründlich verschiedene ist und demgemäß eine konstitutive sein muß. Da ferner das aus der Magnesiumchloridschmelze erhaltene wasserfreie Produkt fast dieselbe Farbe aufweist und annähernd das gleiche Verhältnis von CeO_2 zu UO_2 ergibt, wird man auch dieses als Verbindung ansehen dürfen.

Weil das Urancerblau beim Lösen in Säuren, nach längerer Zeit auch in der mit Kohlensäure gesättigten Ammoniumbicarbonatlösung, in Cerosalz und Uranylsalz zerfällt, könnte man ihm auch die Formel eines Cerouranates, $UO_2.Ce_2O_2 + 2H_2O$, zuschreiben, doch spricht hiergegen zunächst die Übereinstimmung mit dem aus der Magnesiumchloridschmelze erhaltenen Blau, das nur vierwertiges Cer und vierwertiges Uran enthält, sowie die verhältnismäßig lange Dauer seiner Entstehung bei der Fällung der gemischten Cero-Uranylsalzlösung mit Alkali. Wie schon oben erwähnt, fällt zuerst ein lehmgelber Niederschlag, offenbar ein Uranat, aus und erst nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde vollzieht

sich der Übergang nach Blau. Demgemäß kann dieses kein Uranat sein, sondern es ist aus einem solchen durch nachträgliche Umlagerung hervorgegangen und eine solche kann bei der einfachen Zusammensetzung des Körpers nur in einer Auswechslung der Oxydationsstufe zwischen dem Cer und Uran bestehen.

Es lag nahe, zu versuchen, Analoge zu dem Ceruranblau herzustellen, indem man an Stelle der Uransäure andere reduzierbare Säuren, z. B. Molybdän-, Wolfram-, Vanadin-, Niobsäure oder Titansäure einführte. Doch gelang es in keinem Falle, eine ähnliche Wirkung zu erzielen, wie mit der Uransäure. Selbst aus Ammoniumvanadinat und Cernitrat fällt durch Ammoniak nur ein trüber, violettbrauner Niederschlag. Bringt man diese beiden Salze im Verhältnis von 9:2 in wäßriger Lösung zusammen, so erhält man bernsteingelbe, rhombenförmige Platten mit lebhaftem Oberflächenglanz und starken Polarisationsfarben. Da aber die Analyse ein sehr kompliziertes Zahlenverhältnis von etwa $Ce_1V_9(NH_3)_6O_mH_n$ ergab und die Farbe nicht auffällig war, verzichteten wir auf die nähere Untersuchung.

Fügt man zu einer Lösung von 10 g Cernitrat in 150 ccm Wasser langsam 20 g Ammoniummolybdat in 200 g Wasser, so bilden sich schöne, orangegelbe Nadeln eines komplexen Cerimolybdates, $Ce_2O_3 \cdot 10MoO_3 \cdot 2NH_3 + 8H_2O$, die alkalische Permanganatlösung reduzieren. Aber alle diese Präparate zeigen auch nach Zusatz von Alkalien keine Analogie zu dem Urancerblau.

Am nächsten steht diesem das allerdings nur schwach rötlichviolett gefärbte Cerocerihydroxyd¹⁾ und das hieraus im Vakuum oder aus Cerioxyd durch Glühen in Wasserstoff bereitete wasserfreie, dunkelblaue, intermediäre Oxyd Ce_4O_7 , doch sind diese Produkte im Gegensatz zu dem Urancerblau an der Luft leicht oxydierbar.

Über das Wesen der Farbe des Urancerblau gelangen wir zu derselben Auffassung, die der eine von uns schon früher²⁾ gelegentlich seiner Untersuchungen über die blauen Ferriferrocyanide äußerte und die sich folgendermaßen verallgemeinern läßt.

Um konstitutive Färbung zu erzeugen, das heißt solche, die sich nicht durch Addition der Einzelfarben der Komponenten ergibt, sondern erst bei der Vereinigung unerwartet hervortritt, ist es erforderlich, daß die Verteilung des Oxydationszustandes innerhalb des Moleküls unter dem Antrieb gewisser Lichtarten wechseln kann, um so die Lichtabsorption und damit die Färbung zu bewirken.

Dieser Fall tritt in der anorganischen Chemie am häufigsten dann ein, wenn dasselbe Element in mehreren Oxydationsstufen im

¹⁾ cf. Handbuch von Abegg, III, 1, S. 211 ff. ²⁾ A. 342, 373 [1905].

Molekül verkettet wird. Beispiele hierfür sind die das Licht vollkommen absorbierenden und deshalb tief schwarzen Eisenoxyduloxyde, die das gelbe Licht zumeist absorbierenden und deshalb blauen bis violetten Ferrisalze der Ferrocyanwasserstoffsäure, die aus teilweise oxydiertem Ferrophosphat bestehenden blauen Vivianite, die Eisentinten, die Mennige, das blaue Molybdänoxyd, Mo_3O_8 , das analoge blaue Wolframoxyd, W_3O_8 , die entsprechenden Wolframbronzen, die von A. Werner¹⁾ untersuchten Verbindungen mit zwei- und vierwertigem Platin, das Schwefeloxyd, S_2O_3 , vielleicht auch das Ultramarin, das grünblaue N_2O_3 , das tiefrotbraune Bi_2O_4 , das als schwarze Porzellanfarbe dienende U_3O_8 und auch das oben erwähnte blaue Cerocerioxyd.

Wesentliche Bedingung dafür, daß Färbung eintritt, ist dabei die, daß die um den Oxydationszustand konkurrierenden Atome bis auf ihre verschiedene Valenzbetätigung gleichartig gebunden sind, damit der Wechsel der Oxydationsstufe unter dem Antrieb des Lichtes leicht im einen wie im andern Sinne erfolgen kann.

Sind die Träger des allenfalls auswechselbaren Oxydationszustandes verschiedene Atome, so wird in den meisten Fällen die Energie der Lichtschwingungen nicht ausreichen, um den Wechsel zustande zu bringen, weil verschiedenartige Atome in der Regel ein zu sehr verschiedenes Oxydations- bzw. Reduktionspotential zeigen. Doch kennt man auch hier Beispiele, wie das intensiv rotbraune Cuprisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure, die feurig rubinrote Lösung von Tellur in rauchender Schwefelsäure, die tiefgrüne Lösung von Selen in der gleichen Säure.

Auch bei unserm Urancerblau kann ein oszillierender Wechsel der Oxydationsstufe erfolgen nach dem Schema $\text{Ce}^4\text{Ce}^6\text{O}_6\text{U}^4 \rightleftharpoons \text{Ce}^3\text{Ce}^3\text{O}_6\text{U}^6$, wobei die Zahl der Ceratome gerade hinreicht, um innerhalb des Moleküls den Wechsel von vierwertigem zu sechswertigem Uran zu ermöglichen. Andeutungen zu einer derartigen Anschauung vom Wesen der konstitutiven Färbungen finden sich übrigens schon in der vorhin zitierten Arbeit von A. Werner, wo er auf die Farbenanalogie gewisser Platoso-Platineoxalsäuren mit den Chinhydrone und den Wolframbronzen hinweist, die auch durch Zusammenlagerung von Wolframat- und Wolframitmolekülen entstehen und sich durch Farbenreichtum auszeichnen.

Magnesirot und Magnesiagrün.

Schon Berzelius zeigte, daß Magnesia beim Glühen mit Kobaltsalzen eine rosa Farbe annimmt, und J. A. Hedvall²⁾ brachte diese

¹⁾ Z. a. Ch. 12, 53.

²⁾ Z. a. Ch. 86, 296.

amorphen Pulver durch Schmelzen mit Kaliumchlorid bei Temperaturen über 1100° zum Krystallisieren. Er erhielt rosa- bis rubinrote Würfeloctaeder und schloß auf das Vorliegen von Mischkrystallen aus MgO und CoO.

Wir haben schon vor der Veröffentlichung von Hedvall diese Mischkrystalle mit Hilfe der Magnesiumchloridschmelze bei niedrigeren Temperaturen erhalten. Schmilzt man wasserfreies Kobaltsulfat mit trockenem Magnesiumchlorid im bedeckten Porzellantiegel bei ca. 800°, so erhält man prächtig rosenrote Oktaeder und Kombinationen von Oktaeder und Würfel, deren Analyse 13.54 % CoO, 86.52 % MgO bezw. 13.60 % CoO, 86.65 % MgO aufwies.

Außerdem sublimiert ein Teil des Kobalts als wasserfreies Chlorür in schön blauen Blättern an den Deckel des Tiegels. Man kann so durch rasches Erhitzen gut die Hälfte des Kobalts wegsublimentieren und in einer Platinretorte bleibt fast gar kein Kobalt mehr im Rückstande. Je mehr aber die feuchten Flammengase durch den porösen Tiegel oder durch die Fugen zwischen Tiegel und Deckel eindringen können, um so weiter schreitet die Hydrolyse vor, und damit sinkt die Ausbeute an Chlorür und steigt die Ausbeute an den rosenroten Oxydkrystallen.

Mischt man vorher das Kobaltsalz mit Magnesia und schmilzt dann mit Magnesiumchlorid, so erhält man gleichfalls einheitliche Würfeloctaeder von hellerer Rosafarbe, deren Gehalt an Kobaltoxydul beliebig variiert werden kann.

Tritt während der Schmelze Luft in den Tiegel, so entstehen oben glänzende, fast schwarze, an den Kanten rötlich durchscheinende, oktaedrische Krystalle, die von Säuren weit weniger angegriffen werden als die rosenroten.

Auch das Nickeloxydul, das ja in der Natur als regulär krystallisierter Bunsenit vorkommt, bildet mit dem regulär krystallisierten Magnesiumoxyd (Periklas) Mischkrystalle.

Aus Schmelzen von 5 g kobaltfreiem Nickelsulfat und 20 g Magnesiumchlorid entstehen schön hellgrüne, nicht doppeltbrechende, stark glänzende Oktaeder, die oft Würfelkombinationen zeigen und bis zu 55 % NiO auf 45 % MgO enthalten. Auch hier kann man, wie beim Kobalt, durch rasches Erhitzen und Ausschließen der Flammengase fast die Hälfte des Nickels als Nickelchlorür in glänzend gelben Flittern wegsublimentieren, während bei erhöhtem Zutritt der feuchten Flammengase die Ausbeute an den grünen Oxydkrystallen wächst.

Mischt man vor der Schmelze dem Nickelsulfat Magnesia zu, so kann man auch hier einheitliche Krystalle von 7.22 % NiO, 92.35 %

MgO, 11.11 % NiO, 88.32 % MgO u. s. f. erhalten, wobei aber die Farbe sehr blaßgrün erscheint, wie denn naturgemäß das Nickeloxydul im Vergleich zum Kobaltoxydul eine weit geringere Färbekraft besitzt.

Zu viel komplizierteren Verhältnissen führen Mangansalze in der Magnesiumchloridschmelze.

Wahrscheinlich entstehen auch hier zunächst Mischkrystalle aus MgO (Periklas) mit dem gleichfalls regulären MnO (Manganosit), denn die am Boden des Tiegels sitzenden weingelben Oktaeder enthalten Manganoxydul und Magnesia. Sie konnten aber nicht in genügender Menge rein erhalten werden, weil selbst bei geschlossenem Tiegel von oben her eine Oxydation einsetzt, die zur Bildung glänzend braunschwarzer tetragonaler Krystalle von pyramidal oktaederähnlichem Habitus führt. Zwar schwankt in diesen mit der Stärke des Luftzutritts der Mangangehalt von 40 % bis zu 61 % Mn, doch ließ sich an den best ausgebildeten Krystallen die Zugehörigkeit zum tetragonalen Hausmannit $MnO_4 \cdot Mn_2$ bzw. $MnO_2 \cdot 2MnO$ feststellen.

Die Analyse ergab 42.54 % Mn und 22.06 % Mg mit einem jodometrisch bestimmbareren Sauerstoff von 8.5 %, was mit der Formel $MnO_4 \cdot Mg$ (Mn $\frac{2}{5}$, Mg $\frac{3}{5}$), für die 42.77 % Mn, 21.60 % Mg und 8.7 % O folgen, gut übereinstimmt.

v. Groth¹⁾ hat schon auf die Analogie zwischen dem Hausmannit und dem von Rousseau dargestellten Calciummanganit, $MnO_4 \cdot Ca_2$, hingewiesen und er faßt den Hausmannit als das Mangansalz der *ortho*-manganigen Säure auf. Dann ist es ganz natürlich, daß in dem uns vorliegenden Falle das zweiwertige Mangan teilweise durch Magnesium ersetzt wird.

Zum Schluß sei noch die von uns vielfach gemachte Beobachtung erwähnt, daß viele auch ganz schwach basische Oxyde aus den Magnesiumchlorid-Schmelzen heraus sublimieren bzw. destillieren, also das viel stärker basische Oxyd des Magnesiums austreiben.

Bekannt ist die quantitative Überführung von Magnesiumchlorid in Magnesiumoxyd beim Eindampfen und Erhitzen mit Quecksilberoxyd und man führt diese analytisch wichtige Tatsache auf die äußerst geringe Dissoziation des Quecksilberchlorids zurück.

Ebenso wird auch in den uns vorliegenden Fällen ein flüchtiges Chlorid infolge des Wasserausschlusses undissoziierbar sein und demgemäß der basischen Einwirkung der Magnesia entgehen.

Außer den Oxyden von Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Beryllium, Chrom, Vanadin werden und zwar fast restlos als Chloride verdampft

¹⁾ Siehe Groth, Tabellarische Übersicht der Mineralien [1889], S. 56.

Zinkoxyd, Kupferoxyd, Zinndioxyd. Vielleicht läßt sich diese Beobachtung für die Aufbereitung oxydischer Erze nutzbar machen.

Die Versuche über die Wirkungen von geschmolzenem Magnesiumchlorid namentlich auf Silicate werden fortgesetzt.

5. H. Pauly und K. Lockemann: Bildungsweisen der Monophenolketone und eine neue Synthese der Benzotetrensäure.

(Eingegangen am 4. Januar 1915.)

Die im Dezemberheft erschienene Mitteilung von O. N. Witt und O. Braun¹⁾ »Über Umlagerungen in der Gruppe der Aceto-naphthole« veranlaßt uns, einiges aus unseren Notizen über die Bildung von Aceto-phenolen bei der Einwirkung von Eisessig und Chlorzink auf Phenol bekannt zu geben.

Es ist unerklärlich, daß es Nencki im Verein mit seinen Mitarbeitern nicht gelungen ist²⁾, bei dieser Reaktion kern-acetylierte Verbindungen zu erhalten, nachdem er aus Dioxy- und Trioxyphenolen mit Eisessig und Chlorzink und andererseits aus Phenol selbst mit höheren Homologen der Essigsäure die verschiedensten Phenolketone dargestellt hatte. Denn die beiden theoretisch zu erwartenden isomeren *o*- und *p*-Oxy-acetophenone kann man ohne jede Schwierigkeit aus dem Reaktionsgemisch in einer Ausbeute von etwa 5 bzw. 11% der Theorie abscheiden. Daß die *para*-Verbindung dabei auftrete, geben zwar schon Michael und Palmer an, doch versieht Beilstein eine diesbezügliche, registrierende Bemerkung in seinem Handbuche³⁾ mit einem Fragezeichen, offenbar, weil ihm ihre Mitteilung in Widerspruch zu Nenckis negativem Ergebnis zu stehen schien, und dann auch wohl, weil sie die unrichtige Angabe machen, ihr Produkt sei unlöslich in heißem Wasser, während es tatsächlich genügend löslich ist, um es daraus umkrystallisieren zu können. Wir haben jedenfalls die Gleichheit des aus Phenol, Eisessig und Chlorzink erhältlichen Produktes mit dem echten *p*-Oxy-acetophenon völlig sichergestellt.

Interessiert hat uns die Bemerkung von O. N. Witt und O. Braun, daß ein Zusatz von Essigsäureanhydrid zu dem Gemisch von Naphthol, Eisessig und Chlorzink die Ausbeute an *o*-Acetonaphthol erhöhe, weil wir fanden, daß ein solcher Zusatz bei den Versuchen mit Phenol eher ein etwas weniger günstiges Ergebnis hat. Da bei

¹⁾ B. 47, 3216 [1914]. ²⁾ J. pr. [2] 23, 546 [1881]. ³⁾ Bd. III, 134.