

und eingedampft. Der Salzlückstand wurde mit 0.025 g *p*-Nitrobenzylbromid in 1 cm 66-proz. Alkohol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Aus der mit Wasser versetzten Lösung krystallisierten beim Erkalten große Blättchen aus, die nach dem Umkrystallisieren bei 77—78° schmolzen. Ebenso lag auch der Mischschmp. mit einem aus Natriumacetat hergestellten Vergleichspräparat (Schmp. 78—79°).

**386. Erich Thilo: Chemische Untersuchungen von Silikaten, VI. Mittel.<sup>1)</sup>: Das Verhalten von Enstatit — MgSiO<sub>3</sub> — gegen schmelzende Chloride zweiwertiger Metalle.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1937.)

In der III. Mitteilung<sup>2)</sup> dieser Untersuchungsreihe wurden Versuche über das Verhalten von Talk, Mg<sub>3</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>, gegen schmelzende Chloride zweiwertiger Metalle beschrieben. Aus den Ergebnissen wurde geschlossen, daß aus dem Talk nach der Gleichung: Mg<sub>3</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub> + MeCl<sub>2</sub> = 3 MgSiO<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> + MeO + 2 HCl zunächst Magnesium-metasilikat<sup>3)</sup>, freie Kieselsäure, Metalloxyd und HCl entstehen, die sich sekundär miteinander teils zu Ortho-, teils zu Metasilikat umsetzen. Außerdem findet aber ein Austausch des Mg aus dem Mg-Metasilikat gegen das Kation des Chlorides nach:



statt, mit CoCl<sub>2</sub> z. B. bis zu einem Betrage von etwa 15 Atomprozent.

Um zu entscheiden, ob diese — für Zeolithe gut bekannte, bei anderen Silikaten aber bisher nicht beschriebene — Austauschreaktion möglicherweise nur an das bei der Talkzersetzung entstehende, von H. Haraldsen<sup>4)</sup> zuerst als neue Modifikation erkannte MgSiO<sub>3</sub> unbekannter Struktur gebunden ist, wurden jetzt analoge Versuche mit dem natürlichen Metasilikat Enstatit, MgSiO<sub>3</sub>, ausgeführt, das nach den Röntgenuntersuchungen von B. E. Warren und D. J. Modell<sup>5)</sup> aus unendlich ausgedehnten Si-O-Tetraederketten besteht, die durch die Metallkationen zusammengehalten werden.

Es ergab sich, daß auch bei Enstatit ein ganz entsprechender Austausch stattfindet, wenn gepulverter Enstatit zusammen mit gewissen Metallchloriden mehrere Stunden im Stickstoffstrom auf die Schmelztemperatur des betreffenden Chlorides erhitzt und für Ausschluß von Sauerstoff gesorgt wird. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Metalloxyd, das auch bei Gegenwart von Sauerstoff aus dem Metallchlorid entstehen würde, findet neben dem Austausch die Bildung einer zum MeO nahezu äquivalenten Menge von Orthosilikat statt, das sich durch seine Löslichkeit in heißer verd. Salzsäure zu erkennen gibt. Die Austauschversuche wurden mit CaCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> und CdCl<sub>2</sub> und Mischungen von NiCl<sub>2</sub> mit CoCl<sub>2</sub> ausgeführt. Die dabei an Stelle von Mg'' (und Fe'') in den Enstatit eingetretenen Kationenmengen in Mol. auf 1 Mol. Enstatit waren folgende:

<sup>1)</sup> V. Mittel, vergl. E. Thilo u. H. Schünemann, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **230**, 375 [1937].      <sup>2)</sup> E. Thilo, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **225**, 49 [1935].

<sup>3)</sup> vergl. dazu auch die demnächst in diesen Berichten erscheinende VII. Mittel. dieser Untersuchungsreihe.

<sup>4)</sup> Neues Jb. Mineral. Geol. Paläont. Beil.-Bd. Abt. A. **61**, 139 [1930].

<sup>5)</sup> *Ztschr. Kristallogr.* **75**, 1 [1930].

Ta-

Von Enstatit im Austausch gegen Mg<sup>++</sup> (und Fe<sup>++</sup>) aus  
(Die in den Schmelzen hergestellten Präparate wurden vor der Analyse  
u. U. gebildetes Orthosilikat

Versuch Nr.	1	2	3	4
Mol. Reagens pro Mol. geglühtem Enstatit .....	CoCl <sub>2</sub> 3.41	CoO 0.339 CoCl <sub>2</sub> 4.40	NiCl <sub>2</sub> 7.43	NiCl <sub>2</sub> 0.251 CoCl <sub>2</sub> 2.47
Schmp. des Chlorides in C <sup>0</sup> ..	~ 740	—	650; subl. leicht	—
Ionenradius des Kations in Å	0.80	0.80	0.78	—
Temperatur bei der Reaktion.	830	850	800	860
Dauer der Reaktion in Stdn.	8	6½	7	7
Aussehen des Produktes ....	rosa	rosa-bläulich	gelbstichig	rosa
Im Austausch aufgenommene Mol. Me <sup>++</sup> pro Mol. Enstatit	Co 0.098	Co 0.087	Ni 0.007	Ni 0.009 Co 0.060
Durch HCl gelöste Mol. SiO <sub>2</sub> pro Mol. Enstatit .....	0.031	0.312	0.007	0.016

Am leichtesten findet der Austausch gegen Co<sup>++</sup> statt, dann folgen Mn<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup> und an letzter Stelle Ni<sup>++</sup>, während mit ZnCl<sub>2</sub> und CdCl<sub>2</sub> kein Austausch beobachtet wurde. Im allgemeinen zeigte sich, daß der Austausch im gepulverten Enstatit weniger leicht vor sich geht als mit dem aus Talk gebildeten Metasilikat. Es dürfte dies seinen Grund in der feineren Verteilung des künstlichen Silikates haben. Entgegen der Erwartung war ein Einfluß der Ionengröße auf den Austausch — wenigstens aus den bisherigen Versuchen — nicht zu erkennen.

Um hierüber Gewißheit zu erhalten, sollen Versuche mit synthetischen, reinen Magnesium-metasilikaten ausgeführt werden, die erstens feiner verteilt sind als der gepulverte Enstatit und außerdem Reaktionsprodukte ergeben, die sich bequemer analysieren lassen als die aus natürlichem Enstatit erhaltenen Produkte.

Daß die aus dem Enstatit erhaltenen Produkte durch Austausch von Mg<sup>++</sup> (und Fe<sup>++</sup>) gegen die Kationen der Chloride entstanden sind, geht aus folgendem hervor:

1) Die Produkte haben die Zusammensetzung von Metasilikaten; sie enthalten auf 1 Mol. SiO<sub>2</sub> 0.992—1.022 Mol. Basen (s. Versuchsteil).

2) Die erhaltenen Produkte weisen dem Ausgangsmaterial gegenüber stets ein Defizit an Mg (und Fe) auf, das dem aufgenommenen Me sehr nahe äquivalent ist (s. Versuchsteil).

3) Die Reaktionen können nicht über primär entstandene Oxyde verlaufen sein, denn dabei müßte gleichzeitig SiO<sub>2</sub> frei werden, und diese bildet mit Oxyden, wie W. Jander und J. Wührer<sup>6)</sup> vor kurzem zeigten, hauptsächlich Orthosilikate, die in kochender Salzsäure löslich sind. Dieser Befund wird durch den Versuch 2 bestätigt, bei dem absichtlich CoO (0.339 Mol.) dem CoCl<sub>2</sub> zugesetzt worden war. Bei diesem Versuch ging eine dem CoO sehr nahe äquivalente Menge SiO<sub>2</sub> (0.312) in Lösung, während bei allen anderen Ver-

<sup>6)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **226**, 225 [1936].

belle 1.

schmelzenden Chloriden aufgenommene Mengen Kation.  
mit 5-proz. HCl mehrmals ausgekocht, um überschüssiges  $\text{MeCl}_2$  und  
(und  $\text{MeO}$ ) zu entfernen.)

5	6	7	8	9	10
$\text{NiCl}_2$ 1.28 $\text{CoCl}_2$ 5.15	$\text{FeCl}_2$ 1.34	$\text{MnCl}_2$ 3.16	$\text{CaCl}_2$ 6.70	$\text{ZnCl}_2$ 10.1	$\text{CdCl}_2$ 5.68
—	~ 674	650	774	365; Sdp. 730	569; Sdp. ~ 900
—	0.82	0.91	1.06	0.83	1.03
800	860	800	840	590	715
7	6	7	7	7	7
rosa-gelblich	grünlich-grau	unverändert	unverändert	unverändert	unverändert
Ni 0.015 Co 0.060	Fe 0.021	Mn 0.063	Ca 0.048	—	—
0.058	0.012	0.004	0.015	0.100	0.023

suchen nur geringe  $\text{SiO}_2$ -Mengen gelöst wurden, die zum größten Teil vom Angriff der Salzsäure auf das Metasilikat herrührten, zum kleinen Teil auch durch Orthosilikatbildung mit Metalloxyd zu deuten sind, das aus den Chloriden mit etwa noch vorhandenen Spuren  $\text{O}_2$  gebildet wurde.

4) Debye-Aufnahmen, die von allen erhaltenen Produkten hergestellt wurden, sprechen dafür, daß ein Austausch stattgefunden hat. Alle Produkte ergaben identisch dasselbe Debye-Diagramm wie der reine, nicht umgesetzte Enstatit. Die Reaktionsprodukte sind danach Metasilikate mit der Struktur des Enstatits, also Enstatit-Mischkrystalle, in denen die aufgenommenen Ionen an Stelle der abgegebenen  $\text{Mg}^{++}$ - (und  $\text{Fe}^{++}$ -) Ionen in das Gitter eingetreten sind. Da vom Mn und Ca natürliche Metasilikate (Rhodonit  $\text{MnSiO}_3$  bzw. Diopsid  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  oder Wollastonit  $\text{CaSiO}_3$ ) bekannt sind, die eine andere Struktur als der Enstatit haben, mußte daran gedacht werden, ob nicht aus dem Enstatit mit den Chloriden dieser beiden Metalle Rhodonit bzw. Diopsid oder Wollastonit entsteht. Das ist aber nicht der Fall, denn auf Debye-Aufnahmen von Mischungen von Enstatit mit Rhodonit, Wollastonit oder Diopsid in Mengen, die nur der Hälfte der im Austauschprodukt enthaltenen Mn- bzw. Ca-Mengen entsprachen, waren die stärksten Linien des Mn- und Ca-Silikates gerade deutlich zu erkennen, während sie auf den Diagrammen der Umsetzungsprodukte fehlten.

Aus den beschriebenen Versuchen ist daher der Schluß zu ziehen, daß im Enstatit ein Austausch der Kationen  $\text{Mg}^{++}$  (und  $\text{Fe}^{++}$ ) herbeigeführt wird, wenn der Enstatit mit Chloriden gewisser Metalle (Co, Mn, Ca, Fe, Ni) auf die Schmelztemperatur der Chloride (etwa  $800^\circ$ ) erhitzt wird. Die entstehenden Produkte sind Mischkrystalle mit der Struktur des Enstatits.

Der Mechanismus des Austausches dürfte von derselben Art wie der von Zeolithen sein; er verläuft nicht über primär sich bildendes  $\text{MeO}$  und  $\text{SiO}_2$ .

**Beschreibung der Versuche.**

Für die hier beschriebenen Versuche wurde ein Enstatit aus Bamle (Norwegen) verwendet (Firma Dr. F. Krantz, Bonn). Das graugrüne Mineral wurde zunächst im Stahlmörser zerkleinert und dann in einer Achatreibeischaale fein verrieben. Durch Auskochen mit 12-proz. HCl und Schlämmen mit Wasser ließ sich eine feinere, teils zersetzte Fraktion von einer gröberen frischen, ganz schwach grünlich aussehenden leicht trennen. Nur die gröbere, frische Fraktion wurde verwendet.

Dieses Präparat hatte folgende Zusammensetzung:

	H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	NiO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Σ
% .....	0.57	58.72	37.14	2.57	0.01	0.20	0.69	99.90
Mol.-Verh.	0.032	1.000	0.942	0.054	0.0001	0.004	0.007	

Mn und Ti waren nicht vorhanden.

Der Wassergehalt des Minerals wurde folgendermaßen ermittelt (nach Versuchen von W. Engel): Zunächst wurde der Glühverlust bei 760° bestimmt (0.50 %); durch darauffolgendes reduzierendes Glühen im H<sub>2</sub>-Strom (0.20 %) ergab sich die beim ersten Glühen vom H<sub>2</sub>O oxydierte Menge an zweiwertigem Fe. Beim Glühen werden danach 0.24 % FeO (bzw. 9.5 % des vorhandenen FeO) zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydiert, und der wirkliche H<sub>2</sub>O-Gehalt des Minerals ergibt sich zu 0.57 %. Praktisch der gleiche Wert (0.55 %) wurde beim direkten Glühen des Minerals im H<sub>2</sub>-Strom gefunden. Ein Beweis dafür, daß im Mineral keine direkt reduzierbaren Bestandteile vorhanden sind. Auch bei wiederholtem Glühen an der Luft bzw. im H<sub>2</sub>-Strom werden nicht mehr als die schon bei der ersten Oxydation angegriffenen FeO-Mengen oxydiert bzw. reduziert.

Aus diesen Daten ergibt sich die Zusammensetzung des geglühten Materials, das für alle Versuche als Ausgangsmaterial verwendet wurde, in Mol. zu: SiO<sub>2</sub> 1.000; MgO 0.942; FeO 0.048; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.003; NiO 0.0001; CaO 0.004; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.007, einem „Mol.-Gewicht“ von 103.0 entsprechend.

Für die Austauschversuche wurde jeweils geglühter Enstatit — im folgenden als „Enstatit“ bezeichnet — in ein Quarzschiffchen eingewogen und darüber die fast entwässerten Chloride geschichtet. Alle Wägungen wurden in einem mit Schliffkappe versehenen Quarzröhrchen, in dem sich das Schiffchen befand, ausgeführt. Vor der eigentlichen Reaktion wurde das Chlorid im Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 180° entwässert. Für die Reaktion wurde das Schiffchen im Röhrchen in ein weiteres Quarzrohr mit Heizwicklung gebracht, die Kappe des Röhrchens entfernt, während von nun ab durch das Rohr dauernd ein Strom von über glühendem Cu von O<sub>2</sub> befreitem Stickstoff geleitet wurde. Dann wurde das Heizrohr mit einem aufgeschliffenen CaCl<sub>2</sub>-Rohr verschlossen und die Heizung angestellt. Nach der Reaktion wurde die Substanz aus dem Schiffchen durch Behandeln mit Wasser herausgelöst, das Reaktionsprodukt mehrmals mit 5-proz. Salzsäure ausgekocht, im Filtertiegel abfiltriert, gewogen, und auf SiO<sub>2</sub>, FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die Kationen der verwendeten Chloride, und meist auch auf MgO analysiert. In den gesammelten Filtraten wurde die Kieselsäure bestimmt. Bei den Reaktionen sublimierte in allen Fällen ein Teil der Metallchloride aus dem Reaktionsschiffchen hinaus, aber stets war beim Abbrechen der Reaktion noch so viel Chlorid vorhanden, daß das Enstatitpulver in einer Schmelze des Chlorides eingebettet war. Die Temperaturen wurden mit einem durch das verschließende CaCl<sub>2</sub>-Rohr geführten Thermoelement gemessen. Die Erhitzungsdauer wurde von der Zeit an gerechnet, bei der das Thermoelement die angegebene Temperatur anzeigte. Die Temperatur war während der Reaktionszeit auf ± 5° konstant.

Vers. 1: Einwaage: 0.5291 g „Enstatit“; 2.3302 g  $\text{CoCl}_2$ , 8 Stdn., 830°. Nach der Reaktion 0.5772 g rein rosafarbenes Reaktionsprodukt. In Lösg. 0.0096 g  $\text{SiO}_2 = 0.031$  Mol./Mol. „Enstatit“. Rückstandsanalyse in %:  $\text{H}_2\text{O}$  —;  $\text{SiO}_2$  56.67;  $\text{MgO}$  33.08;  $\text{FeO}$  2.44;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —;  $\text{CoO}$  6.90.  $\Sigma = 99.09$  %. Mol.-Verh.:  $\text{SiO}_2$  1.000;  $\text{MgO}$  0.869;  $\text{FeO}$  0.036;  $\text{CoO}$  0.098.  $\Sigma$  Basen 1.003. Verlust gegen das Ausgangsmaterial in Mol./Mol.  $\text{SiO}_2$ :  $\text{MgO}$  0.073;  $\text{FeO}$  0.008;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.007 ( $\Sigma$  0.091<sup>7)</sup>). Aufnahme:  $\text{CoO}$  0.098.

Vers. 2: Einwaage: 0.5288 g „Enstatit“; 0.1305 g  $\text{CoO}$ ; 2.9429 g  $\text{CoCl}_2$ , 6 $\frac{1}{2}$  Stdn., 850°. Nach der Reaktion 0.4452 g rosa-bläuliches Reaktionsprodukt. In Lösg. 0.0963 g  $\text{SiO}_2 = 0.312$  Mol./Mol. „Enstatit“. Rückstandsanalyse in %:  $\text{H}_2\text{O}$  —;  $\text{SiO}_2$  56.69;  $\text{MgO}$  33.80\*<sup>8)</sup>;  $\text{FeO}$  2.28;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.83;  $\text{CoO}$  6.18;  $\text{NiO}$  —;  $\text{MnO}$  —. Mol.-Verh.:  $\text{SiO}_2$  1.000;  $\text{MgO}$  0.888;  $\text{FeO}$  0.034;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.009;  $\text{CoO}$  0.087.  $\Sigma$  Basen 1.022. Verlust gegen das Ausgangsmaterial in Mol./Mol.  $\text{SiO}_2$ :  $\text{MgO}$  0.054;  $\text{FeO}$  0.020.  $\Sigma$  0.074. Aufnahme:  $\text{CoO}$  0.087;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.002.  $\Sigma$  0.090.

Vers. 3: Einwaage: 0.5162 g „Enstatit“; 3.9210 g  $\text{NiCl}_2$ , 7 Stdn., 800°. Nach der Reaktion 0.5206 g gelbstichiges Reaktionsprodukt. In Lösg. 0.0022 g  $\text{SiO}_2 = 0.007$  Mol./Mol. „Enstatit“. Rückstandsanalyse in %:  $\text{H}_2\text{O}$  —;  $\text{SiO}_2$  58.17;  $\text{MgO}$  37.48;  $\text{FeO}$  2.75;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.64;  $\text{NiO}$  0.54.  $\Sigma$  99.58 %. Mol.-Verh.:  $\text{SiO}_2$  1.000;  $\text{MgO}$  0.960;  $\text{FeO}$  0.039;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.007;  $\text{NiO}$  0.007.  $\Sigma$  Basen 1.016. Verlust gegen das Ausgangsmaterial in Mol./Mol.  $\text{SiO}_2$ :  $\text{MgO}$  —;  $\text{FeO}$  0.016;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —.  $\Sigma$  0.016. Aufnahme:  $\text{MgO}$  0.018;  $\text{NiO}$  0.007.  $\Sigma$  0.025. Hier hat also nur Austausch von Fe gegen Ni stattgefunden. Mg erscheint sogar relativ erhöht.

Vers. 4: Einwaage: 0.5858 g „Enstatit“; 0.1846 g  $\text{NiCl}_2$ ; 1.8210 g  $\text{CoCl}_2$ , 7 Stdn., 860°. Nach der Reaktion rosa Reaktionsprodukt. In Lösg. 0.0053 g  $\text{SiO}_2 = 0.016$  Mol./Mol. „Enstatit“. Rückstandsanalyse in %:  $\text{H}_2\text{O}$  —;  $\text{SiO}_2$  57.16;  $\text{MgO}$  34.50\*;  $\text{FeO}$  2.05;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.17;  $\text{NiO}$  0.68;  $\text{CoO}$  4.24;  $\text{MnO}$  —. Mol.-Verh.:  $\text{SiO}_2$  1.000;  $\text{MgO}$  0.899;  $\text{FeO}$  0.030;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.012;  $\text{NiO}$  0.009;  $\text{CoO}$  0.060.  $\Sigma$  Basen 1.016. Verlust gegen das Ausgangsmaterial in Mol./Mol.  $\text{SiO}_2$ :  $\text{MgO}$  0.043;  $\text{FeO}$  0.024.  $\Sigma$  0.067. Aufnahme:  $\text{CoO}$  0.060;  $\text{NiO}$  0.009;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.005.  $\Sigma$  0.076.

Vers. 5: Einwaage: 0.4238 g „Enstatit“; 0.6800 g  $\text{NiCl}_2$ ; 2.7535 g  $\text{CoCl}_2$ , 7 Stdn., 800°. Nach der Reaktion 0.4206 g rosa-gelbliches Produkt. In Lösg. 0.0143 g  $\text{SiO}_2 = 0.058$  Mol./Mol. „Enstatit“. Rückstandsanalyse in %:  $\text{H}_2\text{O}$  —;  $\text{SiO}_2$  57.37;  $\text{MgO}$  33.30\*;  $\text{FeO}$  3.16;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.92;  $\text{NiO}$  1.05;  $\text{CoO}$  4.30. Mol.-Verh.:  $\text{SiO}_2$  1.000;  $\text{MgO}$  0.865;  $\text{FeO}$  0.046;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.009;  $\text{NiO}$  0.015;  $\text{CoO}$  0.060.  $\Sigma$  Basen 1.016. Verlust gegen das Ausgangsmaterial in Mol./Mol.  $\text{SiO}_2$ :  $\text{MgO}$  0.077;  $\text{FeO}$  0.008;  $\Sigma$  0.085. Aufnahme:  $\text{NiO}$  0.015;  $\text{CoO}$  0.060;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.002.  $\Sigma$  0.078.

Vers. 6: Einwaage: 0.5475 g „Enstatit“; 0.9 g  $\text{FeCl}_2$ ; 6 Stdn., 860°. Nach der Reaktion 0.5380 g grünlich-graues Produkt. In Lösg. 0.038 g  $\text{SiO}_2 = 0.012$  Mol./Mol. „Enstatit“. Rückstandsanalyse in %:  $\text{H}_2\text{O}$  —;  $\text{SiO}_2$  58.08;  $\text{MgO}$  35.51;  $\text{FeO}$  5.24;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.37.  $\Sigma$  99.20 %. Mol.-Verh.:  $\text{SiO}_2$  1.000;  $\text{MgO}$  0.911;  $\text{FeO}$  0.075;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.004.  $\Sigma$  Basen 0.992. Verlust gegen das Ausgangsmaterial in Mol./Mol.  $\text{SiO}_2$ :  $\text{MgO}$  0.031;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.003.  $\Sigma$  0.034. Aufnahme:  $\text{FeO}$  0.021.

Vers.: 7: Einwaage: 0.6020 g „Enstatit“; 2.3237 g  $\text{MnCl}_2$ , 7 Stdn., 800°. Nach der Reaktion 0.6274 g äußerlich unverändertes Produkt. In Lösg. 0.0060 g  $\text{SiO}_2 = 0.004$  Mol./Mol. „Enstatit“. Rückstandsanalyse in %:  $\text{H}_2\text{O}$  —;  $\text{SiO}_2$  57.51;  $\text{MgO}$  35.36\*;  $\text{FeO}$  2.53;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.13;  $\text{MnO}$  4.27. Mol.-Verh.:  $\text{SiO}_2$  1.000;  $\text{MgO}$  0.916;  $\text{FeO}$  0.037;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.001;  $\text{MnO}$  0.063.  $\Sigma$  Basen 1.017. Verlust gegen das Ausgangsmaterial in Mol./Mol.  $\text{SiO}_2$ :  $\text{MgO}$  0.026;  $\text{FeO}$  0.017;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.006.  $\Sigma$  0.052. Aufnahme:  $\text{MnO}$  0.063. Der Mn-Gehalt würde einer Mischung von Enstatit mit 7.9%  $\text{MnSiO}_3$  entsprechen.

<sup>7)</sup> bei Berechnung der Basensummen ist der Betrag an Al um 50% erhöht eingesetzt, um die Dreiwertigkeit des Al zu berücksichtigen.

<sup>8)</sup> die mit dem \* bezeichneten Prozentgehalte an MgO sind als Differenz der Prozentsummen der anderen Bestandteile gegen 99.80 berechnet; nicht gegen 100, um dem CaO-Gehalt des Ausgangsmaterials Rechnung zu tragen.

Vers. 8: Einwaage: 0.4539 g „Enstatit“; 3.2787 g  $\text{CaCl}_2$ . 7 Stdn., 840°. Nach der Reaktion 0.4589 g äußerlich unverändertes Produkt. In Lösg. 0.0040 g  $\text{SiO}_2 = 0.015$  Mol.  $\text{SiO}_2/\text{Mol. „Enstatit“}$ . Rückstandsanalyse in %:  $\text{H}_2\text{O}$  0.06;  $\text{SiO}_2$  58.49;  $\text{MgO}$  35.62;  $\text{FeO}$  2.60;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.64;  $\text{CaO}$  2.82.  $\Sigma = 100.23\%$ . Mol.-Verh.:  $\text{H}_2\text{O}$  0.004;  $\text{SiO}_2$  1.000;  $\text{MgO}$  0.907;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.006;  $\text{CaO}$  0.052.  $\Sigma$  Basen 1.005. Verlust gegen das Ausgangsmaterial in Mol./Mol.  $\text{SiO}_2$ :  $\text{MgO}$  0.035;  $\text{FeO}$  0.017;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.001.  $\Sigma$  0.053. Aufnahme:  $\text{CaO}$  0.048;  $\text{H}_2\text{O}$  0.004. Die Ca-Aufnahme würde einer Mischung von Enstatit mit 5.38%  $\text{CaSiO}_3$  bzw. 10.04%  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  entsprechen.

Vers. 9: Einwaage: 0.4553 g „Enstatit“; 6.1 g  $\text{ZnCl}_2$ . 7 Stdn., 590°. Nach der Reaktion 0.4353 g äußerlich unverändertes Produkt. In Lösg. 0.0266 g  $\text{SiO}_2 = 0.100$  Mol./Mol. „Enstatit“, Rückstandsanalyse in %:  $\text{H}_2\text{O}$  0.23;  $\text{SiO}_2$  58.53;  $\text{MgO}$  37.84;  $\text{FeO}$  2.68;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.41;  $\text{ZnO}$  —.  $\Sigma = 99.69\%$ . Mol.-Verh.:  $\text{H}_2\text{O}$  0.013;  $\text{SiO}_2$  1.000;  $\text{MgO}$  0.963;  $\text{FeO}$  0.038;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.004.  $\Sigma$  Basen 1.007. Verlust gegen das Ausgangsmaterial in Mol./Mol.  $\text{SiO}_2$ :  $\text{FeO}$  0.016;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.003;  $\Sigma$  0.020. Scheinbare Aufnahme:  $\text{MgO}$  0.021.

Vers. 10: Einwaage: 0.5188 g „Enstatit“; 5.5245 g  $\text{CdCl}_2$ . 7 Stdn., 715°. Nach der Reaktion 0.5196 g äußerlich unverändertes Produkt. In Lösg. 0.0069 g  $\text{SiO}_2 = 0.023$  Mol./Mol. „Enstatit“. Rückstandsanalyse in %:  $\text{H}_2\text{O}$  0.06;  $\text{SiO}_2$  58.50;  $\text{MgO}$  37.66;  $\text{FeO}$  2.15;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.61;  $\text{CdO}$  —.  $\Sigma = 98.98\%$ . Mol.-Verh.:  $\text{H}_2\text{O}$  0.003;  $\text{SiO}_2$  1.000;  $\text{MgO}$  0.959;  $\text{FeO}$  0.031;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.006.  $\Sigma$  Basen 1.009. Relativer Verlust gegen das Ausgangsmaterial in Mol./Mol.  $\text{SiO}_2$ :  $\text{FeO}$  0.023;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.001.  $\Sigma$  0.024. Aufnahme:  $\text{MgO}$  0.017;  $\text{H}_2\text{O}$  0.003.

Von einem weiteren Präparat, das bei 820° in  $6\frac{1}{2}$ -stdg. Reaktion mit  $\text{CoCl}_2$  hergestellt war und neben 56.74%  $\text{SiO}_2$  5.08%  $\text{CoO}$  enthielt — einem Mol.-Verh.  $\text{SiO}_2:\text{CoO} = 1.000:0.072$  entsprechend — wurde der Chlorgehalt bestimmt. Er betrug 0.09%  $\text{Cl}$  entsprechend 0.003 Atomen  $\text{Cl}$  pro Mol.  $\text{SiO}_2$ .

Von allen Produkten wurden Debye-Aufnahmen der feingepulverten Präparate auf Glasstäbchen mit ungefilterter  $\text{FeK}\alpha,\beta$ -Strahlung gemacht. Die Filme wurden mit dem Lineal vermessen und die Linienlagen nach der Formel von Hadding auf die Stäbchendicke korrigiert. Alle Filme stimmten vollkommen mit denen von reinem Enstatit überein. Neue Linien wurden nicht beobachtet. Die Lagen der Linien von Enstatit sind in der demnächst erscheinenden VII. Mitteilung dieser Reihe angegeben.

Ich danke der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Unterstützung mit Geldmitteln und die Überlassung von Apparaten.

### 387. Ernst Späth und Paul Kainrath: Über Bergamottin und über die Auffindung von Limettin im Bergamottöl (XXXIV. Mitteil. über natürliche Cumarine).

[Aus d. II. Chem. Laborat. der Universität Wien.]  
(Eingegangen am 11. Oktober 1937.)

Aus Bergamottöl ist neben dem lange bekannten Bergapten (I) vor wenigen Jahren ein phenolisches Cumarin, das Bergaptol (II), von E. Späth und L. Socias<sup>1)</sup> isoliert worden. Wir vermuteten, daß in diesem pflanzlichen Produkt noch andere Cumarine vorhanden sein könnten und haben es daher einer neuerlichen Untersuchung unterzogen. E. Späth hat kürzlich<sup>2)</sup> einen

<sup>1)</sup> B. 67, 59 [1934].

<sup>2)</sup> B. 70 (A), 83 [1937]. In diesem Vortrag ist zu berichtigen: S. 90, 11. bis 12. Zeile von unten lies „Melilotosid“ statt „Meliotosid“; S. 92, 1. Zeile von oben lies „Äsculin“ statt „Äsculetin“; S. 103 sollen die Konstitutionsformeln des Nodakenins und des Nodakenetins Dihydrofuranringe enthalten, nicht aber Furanringe. S. 109 ist die Formel des Ostruthins unrichtig, richtig findet man sie auf S. 89.