

löste es aus absol. Alkohol zu kurzen derb-domatischen Prismen um. Es schmolz unscharf von 160—190° zu einem braunen Harz, bei 100° getrocknet von 160—175° (unt. Zers.).

Verlust bei 100°/15: 9.1%, 15%.

$C_{23}H_{27}O_6N_3$ (441). Ber. C 62.58, H 6.11. Gef. C 62.31, H 6.30 (M.).

402. Erich Thilo: Chemische Untersuchungen von Silikaten, VII. Mitteil.¹⁾: Über das bei der thermischen Zersetzung von Talk entstehende Magnesiummetasilikat.

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

(Eingegangen am 28. Oktober 1937.)

Bei der thermischen Zersetzung des Talkes entsteht neben Wasser nach der Gleichung $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2 = 3MgSiO_3 + SiO_2 + H_2O$ ein Gemisch von Magnesiummetasilikat und Kieselsäure, aus dem sich die Kieselsäure mit verd. Natronlauge leicht herauslösen läßt. Das zurückbleibende Metasilikat wurde von älteren Autoren²⁾ teils für Enstatit, meist für Klinoenstatit gehalten. H. Haraldsen³⁾ zeigte aber auf Grund röntgenographischer Untersuchungen, daß dieses Metasilikat, das von etwa 900° an aus dem Talk zunächst amorph entsteht und bei zunehmender Glühdauer und -temperatur krystallin wird, weder die Struktur des Enstatits noch die des Klinoenstatits hat und daß es eine neue bisher nicht bekannte Modifikation des $MgSiO_3$ darstellt. Weiter fand Haraldsen, daß sich dieselbe $MgSiO_3$ -Modifikation auch aus MgO und SiO_2 beim Erhitzen auf 1300—1400° bildet.

Da diese Modifikation, für die der Name Metatalk vorgeschlagen sei, offenbar der Träger der keramisch wertvollen Eigenschaften und der früher (l. c. 2) beschriebenen chemischen Reaktionen des Talkes ist, wurden jetzt Versuche unternommen, um festzustellen, in welcher Beziehung diese Modifikation zu den in der Natur vorkommenden Arten des $MgSiO_3$, dem Enstatit und Klinoenstatit, steht.

Zu diesem Zweck wurden von allen im folgenden angegebenen Präparaten Debye-Aufnahmen mit ungefilterter $FeK\alpha$ -Strahlung in einer „Kristalloflex-Feinstrukturkamera“ von Siemens gemacht. Zur Aufnahme wurden die pulverigen Präparate mit Collodium auf Glasstäbchen gebracht und etwa 1 Stde. bei 30 KVolt mit 10 Milliampère belichtet. Die Kamera hatte einen Radius von 57.3 mm, so daß die auf den Filmen gemessenen Linienabstände direkt den doppelten Reflexwinkeln (2ϑ) entsprechen. Mit einem Lineal wurden alle erkennbaren Linien auf 0.1 mm vermessen und dann nach der Haddingschen Formel auf die Stäbchendicke korrigiert. Durch Vergleichsaufnahmen mit reinen Substanzen, durch Aufnahmen mit NaCl-Zusatz und durch Vergleich mit aus der Literatur bekannten Werten, speziell denen von Haraldsen, zeigte sich, daß die so korrigierten Linienlagen auf ± 0.2 mm mit allen gemessenen und theoretisch berechneten Werten übereinstimmten. Die so ermittelten 2ϑ -Werte sind zusammen mit den zugehörigen, visuell geschätzten Intensitäten für eine Auswahl von Präparaten in der Tabelle zusammengestellt und so angeordnet, daß gleiche Reflexionswinkel in einer Reihe stehen.

¹⁾ VI. Mitteil. vergl. B. 70, 2267 [1937].

²⁾ Die ältere Literatur vergl. bei E. Thilo, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 225, 49 [1935]; außerdem: U. S. Bureau of Standards, Journ. Franklin Inst. 220, 505 [1935] u. R. H. Ewell, E. N. Bunting u. R. F. Geller, Journ. Res. nat. Bur. Standards 15, 551 [1935]. ³⁾ Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. Beil.-Bd. Abt. A. 61, 139 [1930].

Tabelle 1: Linienlagen (2 θ) auf Filmen
(Ts bedeuten: sst = sehr stark, st = stark, s = schwach,

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Talk Mautern	Talk 2 ^b 935 ^o	Talk 3 ^b 1000 ^o	Talk 96 ^b 1250 ^o	Cristobalit Dinasstein	Talk 2 ^b 950 ^o NaOH beh. dann 10 ^b 1270 ^o Metaalk	SiO ₂ + MgO 1 : 1 48 ^b 1250 ^o HCl u. NaOH beh.	Olivin + SiO ₂ 1 : 1 50 ^b 1170 ^o HCl beh.	Talk 2 ^b 950 ^o + 10% LiF 4 ^b 790 ^o	Talk 2 ^b 950 ^o NaOH beh. mit 10% LiF 2 ^b 790 ^o
st 23.7	sehr diffus	sehr diffus	sss 23.9 sss 24.5 sss 26.5 st 27.3	s 23.8 st 24.8 s 26.5 sst 27.6	sss 24.2 sss 24.7 ss 26.8 st 27.4	ss 24.7 ss 26.7 sst 27.5	sss 24.4 sss 24.9 s 26.9 sst 27.7		ss 23.6(q) ss 28.9(q) sss 30.2(q)
ss 31.5	~ 31.7	ss 31.5	sss 31.3 s 31.8	ss 31.4 ss 32.1	st 32.0	s 32.0	ss 32.1		s 32.2
s 32.7		ss 32.5	st 34.8	s 34.4	s 34.4	sss 34.5	sss 34.9 ?	s 34.3 s 34.8 ?	st 33.9
		sst 35.3	st 35.9	sss 34.8 st 35.8	sss 34.8 sst 35.4	sss 34.9 ? sst 35.5	st 35.6	st 35.5	sst 35.6
sst 36.1		st 35.9	sss 38.3 ssd 38.6	st 39.6	37.9 sst 38.9	st 39.0	sss 38.1 s 39.0	st 36.8 ? ss 38.1	ss 38.3
ss 39.3	s ~ 39.2	ssd 38.6	st 44.4	st 39.6	ss 40.1		ss 40.8(0)	st 39.1 ss 39.7 s 41.0 ?	st 39.4 sss 39.7
s 41.4		sss 41.4	s 41.3	s 41.3	s 41.6	s 41.5	ss 41.6	st 41.6	s 42.0
		ss 43.3	st 44.4		st 44.6	st 44.5	ss 44.8	sss 43.0 LiF s 44.0 LiF s 44.7	44.9
		s 44.8	ss 45.0		st 44.6	st 44.5	ss 44.8		st
st 45.9		s 45.7	st 49.4	sss 45.7	sss 45.7 s 46.4	st 45.9	st 45.9 ss 46.4	st 45.7 d 46.1	45.8 46.5
ss 48.9		ss 48.6	st 49.4	ss 48.7	st 49.6	s 49.8	s 49.7	ss 48.9 LiF ss 50.3 LiF	s 49.0 LiF ss 50.7 LiF
s 51.6		ss 51.9	ss 51.1	ss 51.5	ss 51.3	ss 51.3	ss 51.3		
			ss 52.9		s 52.2			ss 52.5	
s 54.6		ss 54.2	ss 54.2	s 54.3	sss 52.9 ss 54.3	ss 54.3	sss 53.1 ss 54.5	ss 53.0	sss 53.2 s 54.7 ss 55.2
ss 56.0			ss 56.0	ss 55.9 s 57.3	sss 56.0	sss 56.0 sss 56.9(c)	ss 56.0 sss 57.2(c)	ss 56.0 sss 57.2	sss 56.3 sss 57.3
			st 58.8		st 58.8	st 58.6	st 58.9	ss 58.3 s 59.1	s 58.4 s 59.4
				st 60.1		sss 60.0 (c)	ss 60.2 (c)	ss 60.0	

von SiO₂ und MgO-SiO₂-Verbindungen.

ss = sehr schwach, sss = äußerst schwach; d = diffus; ? vor der Zahl = unsicher.)

11 Talk 96h 1250°, dann mit 10% LiF 4h 790°	12 Enstatit. Ramle	13 SiO ₂ +10% LiF 4h 800°	14 Quarz	15 SiO ₂ +MgO 1:1 24h 1250°	16 Olivin Deckweiler	17 Enstatit +MgO, 1:1 48h 1250° 6% HCl ausg.	18 Klinoenstatit aus Enstatit 70h 1250°	19 Enstatit +10% SiO ₂ 100h 1250°
ss 23.4(q)		sss 23.9	ss 23.7		sss 21.4	sss 21.6		
sss 25.2	ss 25.1	s 25.1 st 26.1	ss 25.4 st 26.0				sss 25.1	s 24.7 ?
	sss ?27.4	s 29.4	ss 29.4	ss 28.7	ss 28.8	ss 28.1 s 28.6	ss 27.5	ss 26.8 ? sd 27.3
sss 30.6(q)		sst 30.4	st 30.4	sss 29.9	sss 29.8	ss 29.9	sss 30.8 ?	
ss 32.0	s 31.9	s 32.8	ss 32.6	ss 32.0	ss 31.9	ss 32.0	ss 32.0	sss 31.3 ? s 31.9
s 33.9	s 33.8 ss 34.5	sst 33.7	sst 33.6			sss ?33.7	st 34.1	s 33.9
ss 34.8 ?				st 35.3		ss 35.3	sst 35.4	sst 35.3
sst 35.6	sst 35.4							
ss 36.9 ?				sss 36.9 ?	ss 37.2	sss ?36.9		
ss 38.4	s 38.3	sssd ?38.9?		sss 37.7 ss 39.0		s 37.6	st 37.8	st 37.6
sst 39.2	sst 39.1					ss 39.1	st 39.2	st 39.0
ss 40.1	sss ?39.9			st 40.9	st 40.6	st 40.8	sss 40.3	
s 41.7	ss 41.7	sssd 41.7	ss 41.9	ss 41.7	sss 41.8	ss 41.7	ssd 41.7	sd ?41.3 ?
st 44.8	st 44.6			sss 44.5			st 44.8	sd 44.5
	st 45.5	sssd 45.3	ss 45.1	st 45.3	st 45.1	st 45.1		
s 46.0	st 46.1	s 46.3	st 46.4	st 46.3	st 46.1	st 46.2	st 46.4	sss 45.6 (e) s 46.1
s 48.9LiF		sss 48.6LiF	ss 47.0	sss 48.7 ss 49.5	sss 48.5	ss ? 47.9 ss 48.5 ss 49.3	sss 48.0 sss 49.0	ss ? 47.6 ? sss 48.6 sss 49.4
ss 50.5LiF		s 50.1	st 50.1	st 50.5	st 50.6	st 50.3		
		ss 51.1	s 51.1	sss 51.0		ss ? 50.9 ?		sss 51.1 ?
sd 52.8	ssd ?52.0 sss ?52.5 sss 53.1		ss 52.6	sss 53.3	ss 53.0	ss 53.2 sss 54.2	st 52.0	ss 51.8
s 54.6	st 54.3	s 54.0	st 54.1				sst 54.4	ss 53.5 ? s 54.0
ss 55.1	s 55.0							
ss 56.1	s 56.1	sss 56.1 ?			sss 56.6			
ss 57.1	s 57.1	s 57.6	s 57.7			sss 57.0	s 57.4	ss 57.1
st 58.5	sst 58.4	s 58.6	s 58.6	ss 58.6			s 58.8	sss 58.1 (e) s 58.6
st 59.3	sst 59.2			sss 59.5 ? ss 60.3	ss 60.0	sss ?59.7 ? ss 60.2	s 60.2	ss 59.7 (e)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
			ss 60.6 sss 61.5		ss 60.6 sss 61.9	ss 62.1	s 62.3		
st 62.3		s 62.1		st 62.3				ss 61.6 s 63.1	
			sss ?63.9 s 64.6		sss ?63.9 s 64.6		s 65.0 ?	sss 64.9 ?	
	s 65.4	s 65.3	sss 65.5	ss 65.7	sss 65.6				s 65.6 s 66.1 } sss 66.3
			sss 67.3	sss 66.8	sss 67.4		sss 67.4		sss ?67.3(0)
ss 68.5		? 68.3	s 68.6	ss 68.1	s 68.7	s 68.4		ss 67.8	
70.1 st		s 70.3	sss 69.7	st 69.8	sss 69.9	ss 69.9	ss 69.1 ss 69.9	sss 69.2	
71.6			sss 71.5		sss ?71.5	sss 71.6		sd 70.2	
			s 72.2 s 73.5	ss 72.0	s 72.2 s 73.2	st 72.6	s 72.6	st 72.3	
			sss 74.1 ss 75.2	st 73.8	sss 73.8 ss 75.2	s 74.0 sss 75.1	st 74.1	s 74.0 ss 75.1	ss 75.2
st 76.9		s 76.9	sss 76.5 s 78.0	ss 76.2	sss 76.6			st 76.2LäP	
st 78.8 s 80.0		s 78.8	sss 79.2	sst 78.2	sss 79.1	78.0(c) st 80.9	ss 78.2(c)	ss 79.1	sss 79.5
			st 80.7	st 80.9	sst 80.6		st 80.9	80.8 st	st 81.5
ss 82.3		d 82.5		sss 82.5			s 82.0(0)	s 82.3	s 82.6
ss 83.7			s 83.3		s 83.3	s 83.1	s 83.5		
			sss 84.6	st 85.1 s 86.1	sss 84.7	sss 85.1 (c)	ss 85.1 (c)	s 84.3	? 84.8
86.7 st			ss 87.5	s 87.7	ss 87.5	sss 87.7 (0)	ss 87.8 (0)	ss 86.2	? 86.5
88.9		s 88.1						s 88.2	s 88.2
			sss 89.6	st 90.4	s 89.7	s 89.8	s 89.8		
ss 90.4			s 91.0		s 91.1	s 91.2	ss 91.3		
s 93.1 s 94.1		ss 93.1	ss 93.2	ssd 91.6 st 93.2	s 93.0	sss 93.0		ss 92.7	ss 91.8(0)
			st 94.6 sss 95.7	st 96.6	st 94.6 sss 95.8	std 95.0	s 94.8	s 95.3	s 96.1
s 96.6				st 96.6				s 96.8	s 97.0
				st 98.3	sss ?97.3	ss 98.2(c)		ss 98.7	
			s 100.0		st 99.9	s 99.9	s 100.0	s 99.7	ss 99.9
								d 101.1	s 101.5
			s 103.6	s 103.7	st 103.7	s 103.9	s 103.9		
								106.4	

11	12	13	14	15	16	17	18	19
				ss 61.2 ?				
	ssd 61.7				sss 61.8	sss 61.9		
	sss ?63.0						sss 62.0	sss 61.9
sssd63.2	sss ?63.3					sss 63.0	sss 63.3	
		st 64.4	sst 64.5			sss 64.4	sss ?64.7	sss 64.5
s 65.9	sss 65.5			ss 64.9	ssd 65.0			
s 66.3	sss 66.4			sss ?65.7 ?		sss 65.5	ssd 65.6	sss 65.4
							st 66.7	
	s 68.0			sst 67.3	st 67.0	st 67.1		
	s 69.5	s 69.4	ss 69.6				s 68.1	sss 67.8 sss 68.6 ?
	s 70.5					ss 70.7	ss 70.4	
		st 70.8	st 70.9 sss 71.6	sss 70.8	s 70.8			
sd 72.4	st 72.5			s 72.6	s 72.5	ss 72.3	st 72.4	s 72.1
	sss ?73.5			ss 73.6	s 73.5	ss 73.3		
sd 74.0	s 74.2	ss 74.1	sss 74.4			sss 73.9	st 74.2	st 73.9
	s 75.3			sss 75.1			ss 75.2	sss 74.9
s76.4, I, II				ss 76.2	ss 76.1	ss 76.0		
		st 77.7	sst 78.0	sss ?78.1	sss 78.1			
s 79.2	std 79.1	s 78.8	s 79.0			ss 79.3	st 79.1	sd 78.9
		s 79.9	s 79.6	sss 79.6	sss 79.6			
				st 80.8	st 80.6	st 80.6		s 80.3 ?
ssst 81.5	ssst 81.5						ssst 81.5	s 81.2
s 82.5	st 82.5			st 82.1	st 81.8	st 81.8		
				sss 82.9			st 82.5	s 82.2
		s 83.7	st 83.8				sss ?83.4	sss ?83.2
ss 84.6	sss 84.6			sss 85.0	sss 84.6	sss 84.5		
ss 86.4	s 86.2	s 86.1	s 86.3				ss 85.0	sss 84.9
				st 88.0	st 87.9	ss 87.6		
st 88.3	s 88.1					ss 88.4	ssst 88.3	sss ?87.7
s 89.3	ss 89.3	st 89.1	st 89.1					
		ssst 89.7	ssst 89.9	sss 89.7		ss 89.3	ssst 89.6	st 89.3
ss 91.0	sss 91.0	sss 91.3	sss 91.3	ss 91.2			s 91.2	s 90.9
s 91.7				st 91.8	st 91.7	s 91.6		
sss 92.9	sss 92.9						s 92.8	ss 92.6
sss 94.2 ?		ss 94.2	ss 94.4	st 95.0	st 94.8	s 94.8	ss 94.2	ssd 94.3
st 95.9	st 95.9	ss 96.2	ss 96.0				ss 94.8	sssd96.0(e)
st 96.9	st 96.9			sss 97.0	sss 96.8	s 96.7		
		s 97.8	st 97.8				s 97.6	s 97.9
	?? 98.7						sss 98.6	sss 98.4
			ss 99.4					
st 99.8	st 99.9				s 99.7		st 99.9	ss 99.6
							st 100.6	s 100.4
s 101.8	ss 101.4	st 101.1	st 101.2					
							ss 102.2	
s 104.1	sss 104.1	s 104.1	s 104.4		sss 104.8			sss 103.4
s 106.4	s 106.9						st 106.0	

1) Talk-Umwandlung.

Für die folgenden Versuche wurde der sehr reine, a. a. O.²⁾ näher beschriebene Talk aus Mautern, Steiermark, verwendet.

Zunächst ergab sich — in Übereinstimmung mit Haraldsen —, daß die Linien des Talkes (Spalte 1) beim Erhitzen auf 935° verschwinden oder stark verwaschen werden (Sp. 2), teils aber schon neue, auch verwaschene Linien auftreten. Dasselbe gilt für kurzes (3 Min.) Erhitzen bei 1000° (Sp. 3). Nach längerem Erhitzen auf diese oder höhere Temperatur (Sp. 4) sind alle Talklinien verschwunden und dafür die Linien des „Metatalkes“ voll und scharf entwickelt. Wie ein Vergleich mit dem Diagramm des Cristobalits (Sp. 5) ergibt, stimmen viele Metatalklinien mit denen des Cristobalits nahe überein. Da bei der thermischen Zersetzung des Talkes neben dem Metasilikat 15.5% Kieselsäure entstehen, die bei den angewendeten Temperaturen in Cristobalit übergehen können, mußte entschieden werden, ob von den vermessenen Linien nicht einige dem Cristobalit angehörten. Dazu wurde Talk durch 2-stdg. Erhitzen auf 950° vollständig zersetzt und dieses Produkt 2-mal mit viel 2-proz. Natronlauge je 1 Stde. auf dem Wasserbade behandelt, um die freie Kieselsäure zu entfernen. (Eine Bestimmung der in Lösung gegangenen SiO₂-Mengen ergab 1.1 Mol. SiO₂ pro Mol. angewandten Talk.) Dieses so vorbehandelte, mit 1-proz. Salzsäure (die Metakalk kaum angreift) und viel heißem Wasser ausgewaschene Präparat wurde anschließend 10 Stdn. auf 1270° erhitzt. Das hiervon erhaltene Diagramm (Sp. 6) stimmt fast vollständig mit dem von direkt geglühtem Talk überein; es ist als das Diagramm des reinen, cristobalitfreien Metatalkes anzusehen und wurde als Standard verwendet.

Von den Linien des Metatalkes stimmen zwar manche mit denjenigen des Enstatits (Sp. 12) und des Klinoenstatits (Sp. 18) überein. Da aber in dem Diagramm charakteristische Linien von Enstatit und von Klinoenstatit, die miteinander auch viele Ähnlichkeit haben, fehlen, und da das Metatalkdiagramm erst recht nicht als eine Kombination von Linien des Enstatits und Klinoenstatits zu deuten ist, muß es — wie es schon Haraldsen tat — als das Diagramm einer eigenen MgSiO₃-Modifikation angesehen werden.

2) Bildung von Metatalk aus MgO und Olivin mit SiO₂ durch Reaktion im festen Zustand.

In seiner Arbeit (l. c.) gab Haraldsen an, daß aus MgO und SiO₂ beim Erhitzen auf 1300—1400° auch das hier als Metatalk bezeichnete Mg-Metasilikat entsteht. Zur Nachprüfung wurde reinstes MgO mit reinem aus SiCl₄ durch Hydrolyse hergestelltem SiO₂ in einer Achatreibschale fein vermischt und auf 1250° erhitzt. Das Röntgenbild des nach 24-stdg. Erhitzen auf 1250° erhaltenen Produktes zeigte hauptsächlich Linien (Sp. 15), die eindeutig denen des Olivins entsprechen. (Zum Vergleich wurde ein Olivin verwendet, der durch Auslesen der helleren Teile aus einer Olivinknolle von Dockweiler erhalten war und folgende prozentische Zusammensetzung hatte: SiO₂ 42.72; MgO 47.73; FeO 8.90; NiO 0.34; CoO 0.02; CaO 0.05, Sesquioxyde außer Fe 0.44.) Neben den Olivinlinien sind einige schwache andere vorhanden, die auf Metatalk paßten. Um die Metatalkbildung bei dieser Reaktion eindeutig sicherzustellen, wurde dasselbe Präparat noch einmal 24 Stdn. auf 1250° erhitzt und dann mehrere Stdn. mit *n*/1-Salzsäure

und anschließend mit 2-proz. NaOH auf dem Wasserbade behandelt. Das Diagramm dieses Präparates (Sp. 7) stimmt bis auf zwei schwache, durch „?“ gekennzeichnete, nicht unterzubringende und eine sehr schwache, dem Olivin (o) zuzuschreibende Linie mit dem des Metatalks überein und enthält geringe Mengen von Cristobalit (c). Es bilden sich also aus SiO_2 und MgO durch Reaktion im festen Zustand, wie auch von W. Jander und J. Wuhrer⁴⁾ beschrieben, hauptsächlich Olivin und daneben ein Metasilikat. Dieses hat aber, wie gezeigt, nicht die Struktur des „natürlichen“ MgSiO_3 , wie Jander und Wuhrer angeben, sondern ist identisch mit Metatalk.

Falls die Bildung des Metatalkes aus SiO_2 und MgO in Analogie zu den Angaben von Jander und Wuhrer über primär entstehendes Orthosilikat verläuft, mußte nach $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2\text{MgSiO}_3$ auch aus Olivin und Siliciumdioxid Metatalk entstehen. Dies ist der Fall, wie das Diagramm (Sp. 8) eines Präparates beweist, das durch 50-stdg. Erhitzen eines Gemisches von Olivin mit SiO_2 im Mol.-Verhältnis 1:1 auf 1170° und Auskochen des Produktes mit Salzsäure erhalten worden war. Die Linien dieses Diagrammes stimmen auf Metatalk, dem sehr wenig Cristobalit (c) beigelegt ist. Drei schwache Linien (o) zeigen noch etwas Olivin an, zwei sehr schwache (?) sind nicht mit Sicherheit unterzubringen.

3) Versuche, Enstatit in Metatalk umzuwandeln.

Für die Versuche, Enstatit in Metatalk umzuwandeln, wurde der vor kurzem⁵⁾ näher beschriebene Enstatit verwendet. Beim bloßen Erhitzen von reinem Enstatit auf eine Temperatur von 1250° wandelte sich der Enstatit schon nach 7 Stdn. vollständig in Klioenstatit, die oberhalb 1150° stabile Modifikation des MgSiO_3 ⁶⁾, um. Bei noch längerem Erhitzen wurde keine Änderung des Röntgendiagrammes mehr beobachtet. Das Diagramm (Sp. 18) eines 70 Stdn. auf 1250° erhitzten Enstatites wurde daher als Vergleichsdiagramm von Klioenstatit für weitere Versuche verwendet.

Da sich der Metatalk beim Erhitzen bis 1270° nicht in Klioenstatit umwandelt, konnte daran gedacht werden, daß unter gewissen Umständen eine Umwandlung von Enstatit in Metatalk möglich wäre. Eine solche Umwandlung ist aber, wie folgende Versuche erweisen, bisher nicht gelungen. Weder durch Zusatz von MgO noch von SiO_2 , also den Komponenten, die auch bei der Bildung von Metatalk aus Talk wirksam sein könnten, läßt sich durch Erhitzen eine Umwandlung von Enstatit in Metatalk erzielen. Im ersten Fall (Sp. 17) entsteht bei 48-stdg. Erhitzen auf 1250° ein Gemisch von Olivin und Klioenstatit, aus dem sich durch kurzes Behandeln mit 6-proz. Salzsäure der Olivin nur zum kleinen Teil entfernen läßt. Drei sehr schwache Linien (?) des Diagramms lassen sich nicht unterbringen. Aus Enstatit mit Zusatz von 10% SiO_2 bildet sich nach 100-stdg. Erhitzen auf 1250° in der Hauptsache Klioenstatit (Sp. 19). 4 schwache Linien lassen sich als Enstatit deuten, während 7 andere nicht mit Sicherheit einer der hier herangezogenen Vergleichssubstanzen zugeordnet werden können. Ähnlich wie

⁴⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **226**, 225 [1936].

⁵⁾ E. Thilo, B. **70**, 2267 [1937].

⁶⁾ vergl. O. Andersen u. N. L. Bowen, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **87**, 283 [1914]; N. L. Bowen, ebenda **90**, 54 [1914]; N. L. Bowen u. J. F. Schairer, Amer. Journ. Science [5] **29**, 151 [1935].

beim geglühten Talk (15.5% SiO_2) ist auch hier die SiO_2 (10%) nicht sicher zu erkennen.

Auch durch Zugabe von Metatalk zum Enstatit — wobei an Keimwirkung gedacht wurde — ließ sich die Umwandlung Enstatit \rightarrow Metatalk nicht erreichen. Aus Gemischen von Enstatit mit gewöhnlichem Talk, mit rein hergestelltem noch amorphen oder auch mit schon kristallisiertem Metatalk entstanden beim Erhitzen auf 1250° stets nur Gemische von Metatalk mit Klinostatit; auch nach 100-stdg. Erhitzen waren die Klinoenstatitlinien in ihrer Stärke unverändert.

4) Umwandlung von Metatalk in Enstatit.

Da somit eine Umwandlung von Enstatit in Metatalk allein oder nach Zugabe von Metatalk oder seinen Komponenten nicht erfolgt, wurde umgekehrt versucht, den Metatalk in Enstatit bzw. Klinoenstatit umzuwandeln. Dies gelang leicht durch Zugabe von 10% LiF als Mineralisator zu verschiedenen Talkpräparaten. Aus entwässertem Talk bildete sich nach 4-stdg. Erhitzen auf 970° ein Gemisch (Sp. 9), das in der Hauptsache Enstatit und daneben noch Spuren von Metatalk und LiF enthielt. 3 Linien waren nicht mit Sicherheit zu identifizieren. Ganz ähnliche Ergebnisse wurden beim Erhitzen von wenig LiF mit Talk, aus dem nach dem Entwässern bei 950° die SiO_2 mit NaOH herausgelöst war (Sp. 10), und ebenso mit lange hochgeglühtem Talk (Sp. 11) erhalten. In den Diagrammen dieser Präparate waren keine Linien von Metatalk zu erkennen, aber neben den Enstatitlinien einige schwache Linien, die möglicherweise dem Quarz angehören. Nach Quarz (und nicht Cristobalit) wurde deshalb gesucht, weil sich amorphes Siliciumdioxid beim Erhitzen mit LiF auf 800° in Quarz umwandelte (Sp. 13 und 14).

Ob auf analoge Weise aus $\text{MgO} + \text{SiO}_2$ und aus Olivin + SiO_2 bei Zusatz von LiF auch Metatalk entsteht, ließ sich bisher nicht eindeutig entscheiden. Die erhaltenen Präparate gaben sehr linienreiche Diagramme, und diese zeigten neben Linien von anscheinend vorhandenem Metatalk, Olivin und Quarz noch solche anderer Verbindungen, die wahrscheinlich Mineralien der Amphibolfamilie angehören, da einige Linien mit denen von Anthophyllit, $\text{Mg}_7[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH}, \text{F})_2$, übereinstimmen. In diesen Fällen hatte also das LiF offensichtlich nicht nur als Mineralisator gewirkt, sondern sich auch direkt an der Reaktion beteiligt, was nach den Versuchen von D. P. Grigoriev und E. W. Isküll⁷⁾ mit F-haltigen Amphibolschmelzen durchaus als möglich erscheint.

5) Zusammenfassung.

Das nach Haraldsen aus dem Talk beim Glühen entstehende $\text{MgSiO}_3 =$ Metatalk entsteht auch aus Olivin + SiO_2 und aus $\text{MgO} + \text{SiO}_2$ bei 1250° durch Reaktion im festen Zustand. In Gegenwart von LiF als Mineralisator wandelt sich der Metatalk bei 790° in Enstatit um; amorphes SiO_2 unter gleichen Bedingungen in Quarz. Eine Umwandlung von Enstatit in Metatalk findet bei 1250° auch nach Zugabe von MgO , SiO_2 oder Metatalk nicht statt; der Enstatit geht dabei vielmehr stets in Klinoenstatit über.

⁷⁾ Amer. Mineralogist **22**, 169 [1937].

6) Anhang. Die Umsetzungsprodukte von Talk mit schmelzenden Chloriden.

Anschließend wurden noch Röntendiagramme der früher (a. a. O.²⁾ beschriebenen Reaktionsprodukte des Talkes mit schmelzenden Chloriden zweiwertiger Metalle aufgenommen. Es ergab sich, daß aus Talk mit $MgCl_2$ bei etwa 800^0 nur Metatalk entsteht, mit $CoCl_2$ und $MnCl_2$ ein Gemisch von Metatalk mit Enstatit und vielleicht auch Klinoenstatit.

Der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für Unterstützung durch Geldmittel und Apparate zu Dank verpflichtet.

403. Alexander Spassow: Über das Acylieren des Acetessigesters in Gegenwart von Magnesium.

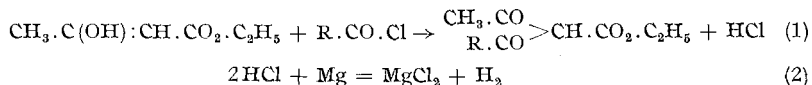
[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Sofia.]
(Eingegangen am 21. Oktober 1937.)

Zur Darstellung von acylierten Acetessigestern wird gewöhnlich die klassische Methode von L. Claisen¹⁾ angewandt, wobei Natrium-acetessigester mit dem entsprechenden Säurechlorid umgesetzt und hauptsächlich das *C*-Derivat erhalten wird. Bei manchen Säurechloriden entsteht aber in nicht unbeträchtlicher Menge auch das *O*-Derivat. Dieses hat mehr theoretisches Interesse, während die *C*-Acyl-acetessigester infolge der bei ihnen möglichen verschiedenen Spaltungen vielseitige Anwendung in der organischen Synthese finden.

In einer früheren Arbeit²⁾ habe ich gezeigt, daß die Hydroxylgruppe der Alkohole, auch wenn sie sich an einem tertiären Kohlenstoffatom befindet, in den meisten Fällen sehr leicht und glatt veresterbar ist, wenn man den Alkohol mit Säurechlorid in Anwesenheit von Magnesium umsetzt.

Der Acetessigester, in seiner Enolform, enthält ebenfalls eine freie Hydroxylgruppe. Obwohl diese im Gegensatz zum neutralen alkoholischen Hydroxyl sauren Charakter hat, reagieren die Säurechloride sehr leicht auch mit Acetessigester, wenn man in Gegenwart von Magnesium acyliert. Die so gewonnenen acylierten Acetessigester sind *C*-Acyl-Derivate von der allgemeinen Form $\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ R \cdot CO \end{matrix} > CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Die Bildung von *O*-Derivaten bei der Reaktion konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Die Reaktion zwischen Acetessigester und dem Säurechlorid wird durch Erhitzen in Benzol-Lösung ausgeführt. Sie verläuft unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Wasserstoff und ist in ziemlich kurzer Zeit beendet. Schematisch ist der Reaktionsvorgang folgender:



Die Reaktion zwischen Acetessigester und Benzoylchlorid verläuft komplizierter. Das ist jedoch auf sekundäre Reaktionen zwischen dem nach

¹⁾ A. 276, 162 [1893]; auch L. Bouveault u. A. Bongert, Bull. Soc. chim. France 27, 1038, 1046 [1902].

²⁾ B. 70, 1926 [1937].