

## 6. Clemens Winkler: Ueber die Reduction von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium.

[Erste Abhandlung].

(Eingegangen am 11. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die zwischen den Elementen obwaltenden Affinitätsverhältnisse, welche man früher, Berzelius' elektrochemischer Theorie gemäss, aus der Verschiedenheit des elektrischen Verhaltens der Einzelemente ableitete, haben mit der Entwicklung der Thermochemie eine veränderte Deutung erfahren. Man weiss heute, dass die chemische Energie, welche Elementaratome zu Verbindungen zusammenfügt, in unmittelbarer Beziehung zur Bildungswärme der erhaltenen chemischen Verbindung steht, und dass ebenso die durch chemische Mittel herbeigeführte Zerlegung einer Verbindung, also z. B. die Verdrängung des einen Elementes durch das andere, im Wesentlichen in der zwischen den Wärmetönungen der fraglichen Elemente obwaltenden Differenz begründet ist. Für die ziffermässige Feststellung der Affinitätsverhältnisse auf dem Wege der directen Beobachtung reichen leider die jetzt vorhandenen Hilfsmittel in den meisten Fällen nicht aus, immerhin aber hat das in dieser Hinsicht Geleistete schon jetzt ganz wesentlich zur Klärung der aus der rein chemischen Forschung abgeleiteten Vorstellungen und Begriffe beigetragen, und umgekehrt werden neue chemische Wahrnehmungen ergänzend und fördernd auf das thermochemische Studium zurückwirken.

Auch der in erfolgreicher Entwicklung begriffenen Lehre von der Periodicität der Elemente muss jeder Zuwachs an Thatsachen zum Gewinne gereichen, wie diese Lehre ja überhaupt aus der Gesamtheit der Beobachtungen und aus den daran geknüpften Schlussfolgerungen hervorgegangen ist.

Erwägungen solcher Art haben mich veranlasst, das Verhalten des durch besonders hohe Verbrennungswärme ausgezeichneten Magnesiums gegen oxydische Verbindungen experimentell festzustellen. Die diesbezüglichen Versuche sind schon vor längerer Zeit begonnen worden, und es war ursprünglich meine Absicht, ihr Ergebniss erst nach Abschluss derselben in einer einzigen Abhandlung zu veröffentlichen. Da sie jedoch einen grösseren als den anfänglich erwarteten Umfang angenommen, überdies aber zu theilweise recht interessanten, zu weiterer Forschung anregenden Wahrnehmungen geführt haben, so möge es gestattet sein, schon jetzt mit ihrer Bekanntgabe zu beginnen, das gewonnene und noch zu gewinnende, ziemlich umfängliche Material aber auf eine Reihe kleinerer Abhandlungen zu vertheilen.

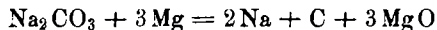
Als Grundlage für den einzuhaltenden Arbeitsplan diene mir die sich aus dem periodischen Gesetz ergebende Eintheilung der Ele-

mente in Gruppen oder Familien, und demgemäss unterwarf ich die oxydischen Verbindungen der einzelnen Gruppenglieder in der bekannten Reihenfolge der reducirenden Einwirkung des metallischen Magnesiums:

## I. G r u p p e.

A.	B.
Li 7.01	—
Na 23.00	—
K 39.03	—
—	Cu 63.18
Rb 85.20	—
—	Ag 107.66
Cs 132.70	—
—	Au 196.20

Die reducirende Wirkung, welche das Magnesium auf die Oxyde der Elemente der ersten Gruppe ausübt, liess sich deshalb nicht durchgängig durch den Versuch feststellen, weil mehrere der in Frage kommenden Oxyde, insbesondere die Oxyde der Alkalimetalle, mit Ausnahme des Lithiumoxyds, für welches W. Dittmar<sup>1)</sup> neuerdings eine einfache Bereitungsweise angegeben hat, sich nur schwierig rein darstellen lassen und überdies durch Wasser- und Kohlensäureanziehung leicht eine Veränderung erleiden. Es wurde deshalb in solchen Fällen vorgezogen, nicht die Oxyde oder die Hydroxyde, sondern die Carbonate der Metalle der Erhitzung mit Magnesium zu unterwerfen, wobei man beide in dem Verhältniss zur Anwendung brachte, wie es sich beispielsweise aus der Gleichung



ergiebt. Die Reaction war also hierbei von Kohleabscheidung begleitet, denn sie erstreckte sich, dualistisch aufgefasst, ebensowohl auf die Reduction des Metalloxyds, wie auf diejenige des Kohlenstoffdioxyds. Mochte dieser Umstand auch ihre Intensität beeinflussen, so trat doch das verschiedene Verhalten der in Anwendung gekommenen Metallcarbonate mit so grosser Deutlichkeit hervor, dass dasselbe recht wohl einen Rückschluss auf das Verhalten der reinen Metalloxyde gestattete.

Soweit die Glieder der ersten Gruppe Schwermetalle waren, welche keine oder doch schon in gelinder Wärme zerfallende Carbonate bilden, kamen deren Oxyde in Anwendung, und zwar wurden diese nach dem beispielsweise durch den Vorgang



<sup>1)</sup> W. Dittmar, Soc. Chem. Ind. VII, 730—735; diese Berichte XXI 3, 540.

ausgedrückten Mischungsverhältnisse der Reduction mit Magnesium unterworfen.

Alle zur Reduction gelangenden Verbindungen waren durch vorherige Trocknung oder Glühung sorglich entwässert worden. Man rieb sie in einem erwärmten Porzellanmörser innig mit der erforderlichen Menge pulverförmigen Magnesiums zusammen, stellte durch einen Vorversuch mit sehr wenig Substanz das Verhalten der Mischung beim Erhitzen fest und nahm dann den eigentlichen Versuch mit einer etwas grösseren Substanzmenge vor, indem man diese in einem einseitig geschlossenen Glasrohr vorsichtig über der Flamme des einfachen Gasbrenners oder nach Erforderniss wohl auch in der Stichflamme des Gebläses erhitze.

### A. Hauptgruppe.

#### 1. Lithium.

Die Erhitzung eines Gemenges von kohlensaurem Lithium und Magnesium muss mit Vorsicht vorgenommen werden. Schon bei Anwendung von nur 0.2 g eines Gemenges von 74 Gew.-Thl. (1 Mol.) kohlensaurem Lithium und 72 Gew.-Thl. (3 At.) Magnesium erfolgt weit unterhalb der Glühhitze eine heftige, von Flammenbildung und Zerschmetterung der Glasröhre begleitete Verpuffung. Die umhergeworfenen Glassplitter zeigen sich theils mit einer dunkelfarbigen, kohlehaltigen Masse, theils mit weissem Oxydbeschlag bedeckt, das freiwerdende Lithium erleidet eben im Augenblicke der Reduction mit Vehemenz Vergasung und Verbrennung, obwohl sein Verdampfungspunkt ziemlich hoch, nämlich oberhalb Rothgluthhitze liegt.

Nimmt man die Erhitzung mit einer noch kleineren Quantität des obengenannten Gemenges vor, so tritt zwar ebenfalls eine lebhaftere, von Feuererscheinung begleitete Reaction ein, aber die Glasröhre erleidet keine Zertrümmerung. Man erhält dann eine graue Masse, an welcher sich metallische Beschaffenheit zwar nicht erkennen lässt, die aber mit Wasser lebhaft Wasserstoff entwickelt und demnach Lithium im Metallzustande enthalten muss. Wirft man endlich einen Löffel voll obigen Gemenges in einen vorher zum Glühen erhitzten Porzellantiegel, so erfolgt eine gefahrlose, von glänzender Lichterscheinung begleitete Verpuffung.

#### 2. Natrium.

Beim Erhitzen von 0.3 g eines Gemenges von 106 Gewichtstheilen (1 Mol.) kohlensaurem Natrium und 72 Gewichtstheilen (3 Atome) Magnesium tritt zunächst Schwärzung ein, welche sich rasch durch die Masse fortpflanzt, worauf, sowie Glühhitze erreicht ist, mit einem Male unter heftiger Reaction eine hell leuchtende, gelbe Natriumflamme aus der Rohrmündung hervorschießt, die Innenwandung der Glasröhre sich aber gleichzeitig mit einem glänzenden Spiegel von metallischem

Natrium belegt. Ein Theil des Gemisches wird hierbei fortgeschleudert, und was zurückbleibt, ist ein kohlschwarzes, lockeres, leichtes Pulver, aus Kohlenstoff und Magnesiumoxyd bestehend, welches sich beim Glühen an der Luft in weisse Magnesia verwandelt. Das Natrium, dessen Verdampfungspunkt bei  $742^{\circ}$  liegt, zeigt sich fast vollkommen verflüchtigt, denn der Rückstand reagirt zwar alkalisch, tritt aber an Wasser nur sehr wenig kohlsaures Natrium ab.

Der Versuch gelingt nicht immer gleich gut, weil in manchen Fällen das Glasrohr platzt und dann das Natrium gänzlich zur Verbrennung gelangt. Selbst bei Anwendung von nur 0.1 g des Gemenges ist man des Erfolges nicht ganz sicher. Durch Zusatz von frisch geglühter Magnesia lässt sich die Reaction zwar abschwächen, aber man erhält dann keinen Natriumspiegel, sondern eine dunkelfarbige Masse, ein Gemenge von Magnesia, Kohlenstoff und fein zertheiltem Natrium, welches mit Wasser heftig Wasserstoff entwickelt und sich sogar damit zu entzünden vermag.

Wirft man das Gemenge von kohlsaurem Natrium und Magnesium in einen rothglühenden Tiegel, so erhebt sich nach Ablauf eines kurzen Augenblicks aus diesem geräuschlos eine glänzende Natriumflamme, einen dunkelfarbigen, voluminösen, aus Magnesia und Kohle bestehenden Rückstand hinterlassend.

### 3. Kalium.

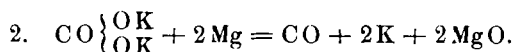
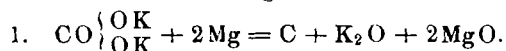
Minder energisch als auf die Carbonate des Lithiums und Natriums wirkt das Magnesium auf kohlsaures Kalium ein, und man vermag deshalb ein Gemenge beider auch in grösserer Quantität gefahrlos zu erhitzen. Es zeigt sich das auch schon beim Einwerfen desselben in einen glühenden Tiegel, wobei es vollkommen ruhig mit violetter Kaliumflamme abbrennt.

Unterwirft man 1 g eines Gemisches von 138 Gewichtstheilen (1 Mol.) kohlsaurem Kalium und 72 Gewichtstheilen (3 Atome) Magnesium im einseitig geschlossenen Glasrohr der allmählich gesteigerten Erhitzung, so belegt sich mit dem Eintritt des dunklen Glühens die Rohrwandung, soweit das Gemenge reicht, mit einem glänzenden Kaliumspiegel, ohne dass dabei Feuererscheinung oder Verpuffung einträten. Eine vehemente Vergasung des Kaliums, wie sie unter gleichen Verhältnissen beim Natrium beobachtet wird, findet nicht statt, obwohl sein Siedepunkt schon bei  $667^{\circ}$ , also um  $75^{\circ}$  niedriger als derjenige des Natriums liegt. Auch scheint zur Reduction des kohlsauren Kaliums eine wesentlich geringere Erhitzung nöthig zu sein, als zu derjenigen des entsprechenden Natriumsalzes.

Besser als im einseitig geschlossenen Glasrohr lässt sich die Abdestillation des Kaliums in einer horizontal liegenden Verbrennungsröhre im Wasserstoffstrom vornehmen, wobei man das zu erhitzende

Gemenge zweckmässig in einem Porzellanschiffchen einführt. Bei eben beginnender Glühhitze wird dann der glänzende Kaliumspiegel sichtbar und lässt sich durch gesteigerte Erhitzung unter Bildung grüner Dämpfe weitertreiben. Der im Schiffchen verbleibende graue bis schwarze Rückstand besteht aus Magnesiumoxyd und Kohle und zeigt nur schwach alkalische Reaction, ein Beweis dafür, dass die Austreibung des Kaliums eine vollkommene ist.

Ob man auf solche oder ähnliche Weise das Kalium fabrikmässig darzustellen vermöchte, hat bis jetzt zwar nicht dargethan werden können, doch ist dies wahrscheinlich. Man hätte in solchem Falle das Gemenge von frisch calcinirtem kohlenurem Kalium und Magnesium einfach in einer röhrenförmigen Retorte aus Eisen anfangs gelinde, später bis zum Glühen zu erhitzen und die entstehenden Kaliumdämpfe in einer Vorlage zu verdichten. Freilich würde dann der die Destillation ungemein befördernde Gasstrom fehlen, auch würde sich das Wasserstoffgas nicht wohl durch das kohlenoxydhaltige und deshalb die Bildung von Kohlenoxydkalium veranlassende Leuchtgas ersetzen lassen. Aber auch sonst ist die Bildung dieser gefährlichen Verbindung insofern nicht ausgeschlossen, als namentlich beim Arbeiten im grossen Maassstabe, wo die Erhitzung des Gemenges langsamer fortschreitet, das Auftreten von etwas Kohlenoxyd kaum ganz vermieden werden kann. Ganz sicher und in erhöhtem Grade steht dies bei Kaliummangel zu befürchten, denn es hat sich ergeben, dass von den drei Sauerstoffatomen, welche das Molekül des Kaliumcarbonats enthält, zwei leichter vom Magnesium aufgenommen werden als das dritte. Diese Beobachtung ist von theoretischer Wichtigkeit, weil sie den Beweis für die Richtigkeit der Constitutionsformel  $\text{CO} \begin{Bmatrix} \text{OK} \\ \text{OK} \end{Bmatrix}$  liefert und zu der Annahme zwingt, dass die Atomgruppe OK leichter reducirbar sei, als das Carbonyl CO. Es konnte das experimentell dadurch nachgewiesen werden, dass man 1 Mol. kohlenurem Kaliums statt mit drei, nur mit zwei Atomen Magnesium der Erhitzung unterwarf. Der Reductionsvorgang musste dann nach der einen oder nach der anderen der beiden nachstehenden Gleichungen verlaufen:



In Wirklichkeit ergab sich, dass, wie der nachbeschriebene Versuch zeigt, der unter 2 genannte Vorgang sich vollzieht.

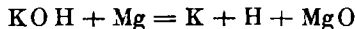
Ein inniges Gemenge von 138 Theilen (1 Mol.) kohlenurem Kalium und 48 Theilen (2 Atome) Magnesiumpulver brachte man in ein Porzellanschiffchen, schob dieses in eine Verbrennungsröhre und erhitzte es in einem mässig schnellen Wasserstoffstrom erst gelinde,

dann bis zum deutlichen Glühen. Die sonst jederzeit beobachtete Bildung eines Metallspiegels trat hierbei nicht ein, wohl aber erfolgte im kühleren Theile des Verbrennungsrohres die reichliche Ablagerung eines grauen Staubes, der nichts anderes als Kohlenoxydkalium sein konnte. Der Inhalt des Schiffchens erlitt hierbei keine Schwärzung, Abscheidung von Kohle fand also nicht statt, dagegen wurde das Vorhandensein grünen Kaliumdampfes deutlich sichtbar, wenn man in der Längsrichtung der Verbrennungsröhre in diese blickte. Als Reactionproducte entstanden mithin Kaliumdampf und Kohlenoxydgas, die innerhalb der glühenden Zone im freien Zustande neben einander auftraten, sich aber im kühleren Röhrentheile zu grauem, staubförmigem Kohlenoxydkalium verdichteten. Da mit Ausnahme des den nichtflüchtigen Rückstand bildenden Magnesiumoxydes die Entstehung anderer Producte nicht wahrgenommen werden konnte, so lässt sich annehmen, dass dem Kohlenoxydkalium die Formel  $\text{CO} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{K} \\ \text{K} \end{smallmatrix} \right.$  zukommt.

Da der Umgang mit Kohlenoxydkalium, namentlich wenn es sich in Glasgefäßen abgelagert hat, ein höchst gefahrvoller ist, so wurde die Verbrennungsröhre gleich nach Beendigung des Versuches, also noch ehe die Luft einwirken konnte, durch Quetschhähne verschlossen und im Freien an einer Mauer zertrümmert. Hierbei trat eine sich über den grössten Theil der inneren Röhrenwandung erstreckende Feuererscheinung auf, ohne dass jedoch Knall bemerkbar geworden wäre.

Hervorgehoben muss noch werden, dass die Bildung des Kohlenoxydkaliums nur dann eintritt, wenn man das Gemenge von 1 Mol. kohlen-saurem Kalium und 2 At. Magnesium langsam und bei mässig gesteigerter Temperatur erhitzt. Ist die Erhitzung eine plötzliche und starke, so erfolgt lebhaftes Aufglühen unter gleichzeitiger Bildung eines Kaliumspiegels und Schwärzung der Masse durch Ausscheidung von Kohle, während neben Magnesia ein Rest von unverändertem kohlen-saurem Kalium verbleibt.

Sehr leicht erfolgt die Reduction des Kaliumhydroxyds durch Magnesium, und bei ihr ist die Bildung von Kohlenoxydkalium selbstredend ausgeschlossen. Auch werden die Dämpfe des Kaliums in diesem Falle durch das nach dem Vorgange



gleichzeitig freiwerdende Wasserstoffgas rasch vorwärts befördert, so dass sich die Abdestillation überaus leicht vollzieht.

Das Kaliumhydroxyd wurde vor seiner Anwendung behufs vollständiger Entwässerung zunächst einige Zeit im glühenden Flusse erhalten und sodann 56 Theile (1 Mol.) desselben mit 24 Theilen (1 Atm.) pulverförmigem Magnesium in einer heissen Reibschale innig zusammengerieben. Als man eine kleine Probe dieses Gemenges im einseitig

geschlossenen Glasrohr vorsichtig erhitze, trat plötzlich eine ziemlich lebhaft Reaction ein, vor der Rohrmündung erschien eine rothblau brennende Wasserstofflamme und gleichzeitig belegte sich die Innenwandung des Rohres ganzen Länge nach mit einem glänzenden Kaliumspiegel, welcher sich nach dem Oeffnen der Röhre über eine Stunde lang blank erhielt. Als einige Gramme der gedachten Mischung in einem Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrom erhitzt wurden, trat schon bei ganz geringer Temperatursteigerung lebhaft, von Zischen begleitete Reduction ein und das freigewordene Kalium erlitt dabei eine fast vehement zu nennende Abdestillation, so dass es gefahrvoll sein würde, auf solche Weise im grossen Maassstabe zu arbeiten.

Vollkommen harmlos gestaltet sich aber die Reduction des Kaliumhydroxyds, wenn man ein Gemenge von

56 Theilen (1 Mol.) Kaliumhydroxyd,
24 » (1 Atm.) Magnesiumpulver,
56 » Magnesiumoxyd,

der Erhitzung in einer gläsernen oder besser eisernen Röhre unterwirft. Die Reduction vollzieht sich dann schon bei beginnender Glühhitze ganz ruhig und gefahrlos, bei weiter gesteigerter Erhitzung lässt sich das Metall bequem abdestilliren und es verbleibt ein schneeweisser, lockerer aus fast reiner Magnesia bestehender Rückstand, dem nur noch ganz wenig Alkali anhaftet.

Auch dadurch, dass mau das als Reductionsmittel dienende Magnesium nicht in Pulverform, sondern in Gestalt grober Stücke anwendete, würde sich die Lebhaftigkeit der Reaction voraussichtlich abschwächen lassen. Man könnte sich dann vielleicht desselben Apparates und derselben Arbeitsmethode bedienen, wie C. Netto <sup>1)</sup> solche bei der Reduction der kaustischen Soda durch Koble behufs Fabrikation von metallischem Natrium so erfolgreich angewendet hat, d. h. man würde in eine mit Magnesiumbarren gefüllte, in Rothgluth befindliche eiserne Retorte geschmolzenes Aetzkali in continuirlichem Strahle einfließen lassen und dann das eben so continuirlich entweichende Gemenge von Wasserstoffgas und Kaliumdampf der Abkühlung unterwerfen müssen. Fraglich bleibt hierbei nur, ob die entstehende Magnesia nicht eine den glatten Vollzug der Reaction beeinträchtigende Zwischenlagerung bilden würde.

Wollte man das Kalium nach solcher oder ähnlicher Methode darstellen, so würden für jedes Kilogramm desselben theoretisch

1.44 kg Kaliumhydroxyd à 2 <i>M</i> . . .	2.88 <i>M</i>
0.62 » Magnesium à 40 » . . .	24.80 »
	<hr/>
	27.68 <i>M</i>

<sup>1)</sup> C. Netto, diese Berichte XXI, 3, 864, ferner Zeitschrift für angew. Chemie 1888, 704 und 1889, 448.

erforderlich sein, so dass sich die Selbstkosten auf etwa 30 *M* pro Kilo stellen würden, während der jetzige Handelspreis 130 *M* beträgt.

Im Anschluss hieran möge erwähnt werden, dass N. Beketow <sup>1)</sup> Kalium durch Erhitzen von dessen Hydroxyd mit Aluminium darstellte, wobei jedoch nur die Hälfte des Metalles als solches ausgebracht wurde, während die andere Hälfte als Kaliumaluminat im Rückstande verblieb.

#### 4. Rubidium.

Kohlensaures Rubidium verhält sich beim Erhitzen mit pulverförmigem Magnesium dem entsprechenden Kaliumsalz ähnlich. Trägt man das Gemenge beider in einen glühenden Tiegel ein, so verräth sich die stattfindende, übrigens vollkommen ruhig verlaufende Reaction durch das Auftreten einer violettrothen Rubidiumflamme, entstanden durch Verbrennung des reducirten, in der Verdampfung begriffenen Rubidiums.

0.5 g eines Gemenges von 230 Theilen (1 Mol.) kohlensaurem Rubidium und 72 Theilen (3 Atm.) Magnesium liess sich im einseitig geschlossenen Glasrohr bis zum gelinden Glühen erhitzen, ohne dass Reduction eintrat. Erst bei weiterer Steigerung der Temperatur zeigt sich ein mässiges Aufglühen unter Bildung eines blanken Spiegels von metallischem Rubidium, der sich durch Erhitzung zwar leichter als der Kaliumspiegel, aber immer noch schwierig weitertreiben liess. Der Rückstand erwies sich als ein schwarzes, zartes Gemenge von Magnesia und Kohle. Beim Zerschlagen der Röhre lief das metallische Rubidium sofort an, ja es entzündete sich zum Theil, und ebenso trat lebhaftere Verbrennung mit violettrother Flamme ein, wenn man die Trümmer der Röhre mit Wasser zusammenbrachte.

Die Leichtigkeit und Gefahrlosigkeit, womit die Reduction des kohlensauren Rubidiums sich vollzieht, giebt ein Mittel zur bequemen Darstellung des metallischen Rubidiums an die Hand. Als z. B. 5 g obigen Gemenges in einem in eine Verbrennungsröhre eingeschobenen Porzellanschiffchen bei gleichzeitigem Ueberleiten von Wasserstoff erst längere Zeit gelinde, dann kräftig erhitzt wurden, lief mit einem Male eine sich rasch fortpflanzende Glüherscheinung durch die Masse, verbunden mit dem Auftreten blaugrünen Rubidiumdampfes und der Ablagerung eines schön glänzenden, sich auf 5 cm Länge erstreckenden Rubidiumspiegels hinter der erhitzten Stelle. Das Rubidium erlitt also unter dem Einflusse der Reactionswärme beträchtliche Verdampfung, dagegen reichte die Hitze eines kräftigen Gasbrenners nicht aus, den nicht verdampften Antheil zur vollkommenen Abdestillation zu bringen,

<sup>1)</sup> N. Beketow, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch., Protok. 1888, 363—365; diese Berichte XXI, 3, 424.



wie man sich denn auch, um diese herbeizuführen, jedenfalls eines eisernen Rohres bedienen müsste. Der erhaltene schwarze, voluminöse Rückstand war ein Gemenge von Kohle und Magnesia, an welchem sich zahlreiche Rubidiumkügelchen vertheilt vorfanden. Derselbe erwies sich als pyrophorisch, auch entzündete er sich beim Eintragen in Wasser unter Bildung einer Rubidiumflamme selbst dann noch, wenn er mehrere Stunden lang an der feuchten Luft gelegen hatte. In dem einen Falle, in welchem das erwähnte Gemenge ohne Anwendung eines Schiffchens unmittelbar im Glasrohr erhitzt worden war, erfolgte beim Zerschlagen der Röhre ein flintenschussartiger Knall, der unmöglich durch die Entzündung gebildeten Knallgases verursacht worden sein konnte. Es muss bemerkt werden, dass das Rohr im geöffneten Zustande zwei Stunden lang an der freien Luft gelegen hatte; hiernach erscheint es nicht unmöglich, dass das Rubidium eine dem Kohlenoxydkalium analoge explosive Verbindung zu bilden vermag.

In gleicher Weise, wie vorbeschrieben, kann man schon mit einer verhältnissmässig kleinen Substanzmenge (0.2—0.5 g) einen schönen Rubidiumspiegel herstellen. Man füllt die Mischung von kohlensaurem Rubidium und Magnesiumpulver in eine kleine, durch Zusammenrollen von Platinfolie oder allenfalls auch Staniol erhaltene Patrone, schiebt diese in ein strengflüssiges Glasrohr, erwärmt letzteres, während ein Strom von trockenem Wasserstoff hindurchpassirt, erst seiner ganzen Länge nach gelinde, um jede Spur von Feuchtigkeit zu entfernen, und erhitzt sodann die Patrone mit der vollen Brennerflamme bis zum Eintritt der erwähnten Glüherscheinung, wobei sich unmittelbar hinter der erhitzten Stelle das Rubidium als blanker Metallspiegel an die Innenwand des Glasrohres anlegt. Unterbricht man das Zuleiten von Wasserstoff, so nimmt das Rubidium oft schöne Anlauffarben an, die zwischen Roth und dunklem Violett wechseln. Die dauernde Erhaltung des Spiegels durch beiderseitiges Abschmelzen des Rohres hat bis jetzt nicht gelingen wollen, weil das Glas an der der Reductionsstelle zugekehrten Seite durch Siliciumausscheidung gebräunt ist und nicht gehörig zusammenfliessen will.

Wie ein im kleinen Maassstabe vorgenommener Versuch zeigt, wird auch das Rubidiumhydroxyd beim Erhitzen mit Magnesium auf das Leichteste zu Metall reducirt, und voraussichtlich würde man letzteres auf solche Weise bequem darstellen können. N. Beketow <sup>1)</sup> verwendete als Reductionsmittel Aluminium und fand, dass sich die Abdestillation des Rubidiums bei heller Rothgluth sehr leicht vollzog, nur ging in diesem Falle die Hälfte des Rubidiums in Aluminat über

---

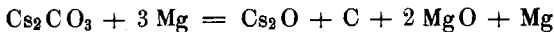
<sup>1)</sup> N. Beketow, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. Protokoll 1888, 363—365; diese Berichte XXI, 3, 424.

und verblieb als solches im Rückstande. Bei Anwendung von Magnesium als Reductionsmittel würde ein derartiger Verlust ausgeschlossen sein.

### 5. Cäsium.

Beim Erhitzen eines Gemenges von kohlen saurem Cäsium mit Magnesium im Glasrohr liess sich, selbst wenn man die Hitze der Gebläseflamme anwendete, keine Reduction zu metallischem Cäsium wahrnehmen, wohl aber erlitt die Masse durchgängig Schwärzung, verursacht durch die Abscheidung von Kohle. Um den Verlauf der Reaction besser verfolgen zu können, wurde 1 g eines Gemenges von 326 Theilen (1 Mol.) frischgeglühtem kohlen saurem Cäsium und 72 Theilen (3 Atm.) Magnesium in einem Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrom erst längere Zeit gelinde, dann, als alle hygroskopische Feuchtigkeit entfernt war, bis zum vollen Rothglühen, zuletzt bis zur beginnenden Verdampfung des Magnesiums erhitzt, welche letztere sich leicht dadurch verräth, dass die Verbrennungsröhre an der erhitzten Stelle durch Siliciumausscheidung Bräunung erleidet. Es liess sich hierbei kaum der Eintritt einer Reaction verrathenden Erscheinung bemerken, nur bildete sich hinter dem Schiffchen ein äusserst schwacher, hauchartiger, spiegelnder Metallanflug, der indessen, wie die spätere spektroskopische Untersuchung ergab, kein Cäsium enthielt. Es bestand derselbe vielmehr aus Kalium und Rubidium, welche Metalle sich demnach unter den obwaltenden Umständen aus dem kohlen sauren Cäsium abdestilliren lassen, ein möglicherweise nicht zu unterschätzender Fingerzeig für die Reindarstellung von Cäsiumpräparaten.

Der Inhalt des Schiffchens zeigte sich nach dem Erkalten grau gefärbt. Er entwickelte beim Eintragen in Wasser keine Spur von Wasserstoff, lieferte aber eine sehr stark alkalische Lösung von Cäsiumhydroxyd, die beim Ansäuern nur wenige Kohlensäurebläschen lieferte. Der in Wasser unlösliche Theil bestand aus unverändert gebliebenem Magnesium, aus Magnesiumoxyd und Kohle. Sonach war die Reaction im Wesentlichen nach der Gleichung:



verlaufen. Bei gelinder Glühhitze scheint das Magnesium keinerlei Wirkung auf kohlen saures Cäsium zu äussern; Andeutungen für die Existenz eines Kohlenoxydcäsiums konnten nicht wahrgenommen werden.

## B. Nebengruppe.

### 1. Kupfer.

Von den Oxyden des Kupfers kann, wenn es sich um einen Vergleich mit den Sauerstoffverbindungen der einwerthigen Metalle bezüglich ihres Verhaltens gegen Magnesium handelt, streng genommen

nur das Kupferoxydul in Betracht kommen, und dieses musste, da es kein Carbonat bildet, als solches in Anwendung gebracht werden.

1 g eines Gemenges von 142 Theilen (1 Mol.) Kupferoxydul mit 24 Theilen (1 Atm.) Magnesium wurde im einseitig geschlossenen Glasrohr erst gelinde, dann mit verstärkter Flamme erhitzt. Die Reduction erfolgte leicht, aber gefahrlos, nicht unter Knall, wohl aber unter starkem Zischen und Herausschleudern einer Feuergarbe aus der Rohrmündung. Der im Rohr verbliebene Rückstand stellte sich als ein Gemenge von gesintertem metallischem Kupfer und Magnesiumoxyd dar, das Rohr selbst blieb unversehrt, war aber innerlich seiner ganzen Länge nach roth beschlagen. Um auch das Verhalten des Kupferoxyds kennen zu lernen, erhitzte man 0.5 g eines Gemenges von 79 Theilen (1 Mol.) Kupferoxyd mit 24 Theilen (1 Atm.) Magnesium in gleicher Weise. Es erfolgt dabei eine kräftige Explosion, verbunden mit Knall und schussähnlichem Fortschleudern des Rohrinhaltes durch die Rohrmündung. Dabei trat ein Aufreissen des Glasrohres in dessen Längsrichtung und ein gewaltsames Fortschleudern der entstandenen langen Splitter ein.

## 2. Silber.

Das zunächst angewendete kohlen saure Silber war durch Fällung von saurem kohlen saurem Kalk mit überschüssigem Silbernitrat erhalten und nach dem Auswaschen bei gewöhnlicher Temperatur erst an freier Luft, dann über Schwefelsäure getrocknet worden. Erhitzte man 2 g eines Gemenges von 276 Thln. (1 Mol.) Silbercarbonat und 72 Thln. (3 At.) Magnesium im einseitig geschlossenen Glasrohr, so trat unter Zischen und Feuererscheinung Verpuffung ein, wobei der Rohrinhalt fortgeschleudert wurde. Das Rohr selbst zeigte sich unversehrt, war aber seiner ganzen Länge nach mit Kohle beschlagen. Aenderte man den Versuch dahin ab, dass man die Erhitzung sehr vorsichtig vornahm und dabei die Brennerflamme zunächst auf die oberste Schicht des Gemenges wirken liess, so trat ebenfalls eine von Zischen und mässigem Knall begleitete Verpuffung ein.

Mit ungleich grösserer Heftigkeit wirkte das Magnesium auf Silberoxyd ein, wie solches durch Fällung einer Silbernitratlösung mit klarem Barytwasser und Trocknen des ausgewaschenen Niederschlages bei 120° erhalten worden war. Schon bei Anwendung von nur 0.1 g eines Gemenges von 232 Thln. (1 Mol. Silberoxyd) und 24 Thl. (1 At.) Magnesium trat, wenn dasselbe im einseitig geschlossenen Glasrohr erst gelinde, dann plötzlich stärker erhitzt wurde, unter schwach prasselndem Geräusch eine blitzartige Glüherscheinung auf, und im Augenblicke war die Masse in ein gesintertes, ziemlich compactes Gemenge von Silber- und Magnesiumoxyd verwandelt.

Nahm man die Erhitzung in etwas grösserem Maassstabe, mit etwa 2 g gedachter Mischung vor, so erfolgte ein lauter Knall und das Glasrohr erwies sich im oberen Theil in der Längsrichtung gewaltsam aufgerissen, während der untere Theil sammt seiner Füllung scheinbar verschwunden war.

### 3. Gold.

Das zur Verwendung gelangende Goldoxydul war nach Figuiers Methode durch Fällung einer Goldlösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul dargestellt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet worden. Der von G. Krüss<sup>1)</sup> beanstandete Calomelgehalt des so erhaltenen Präparates erwies sich als so geringfügig, dass er den Ausfall der vorzunehmenden Reductionsversuche unmöglich wesentlich beeinflussen konnte.

Als 2 g eines Gemenges von 408 Thln. (1 Mol.) Goldoxydul und 24 Thln. (1 At.) Magnesium im einseitig geschlossenen Glasrohr gelinde erhitzt wurden, trat keine sichtbare Reaction ein, erst bei Glühhitze zeigte sich unter Geräusch eine glänzende Verbrennungerscheinung, die jedoch unverkennbar durch die Entzündung des Magnesiums im freigewordenen Sauerstoff verursacht wurde. Unterwarf man eine kleine Menge der gedachten Mischung der Erhitzung, so trat das Erglühen nicht ein und der Rückstand bestand aus einem Gemenge von braunem pulverförmigen Gold und unverändertem Magnesium. Der Zerfall des Goldoxyduls wird sonach schon durch die blosse Wärme bewirkt, er erfolgt noch unter der Entzündungstemperatur des Magnesiums und dieses hat keinen Antheil daran.

Stellt man das Verhalten der Oxyde und Carbonate der Elemente der ersten Gruppe gegen Magnesium in kurzer Wiederholung zusammen, so ergibt sich Folgendes:

#### I. Gruppe.

##### A. Hauptgruppe.

Carbonate  $R_2CO_3$ .

##### B. Nebengruppe.

Oxyde  $R_2O$ .

Li 7.01. Heftige, explosionsartige Verpuffung, begleitet von Feuererscheinung und gewaltsamem Fortschleudern der Masse unter vollkommener Vergasung und scheinbarem Verschwinden des reducirten Metalles.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 237, 276.

- Na 23.00. Kräftige Verpuffung unter Feuererscheinung und vollkommener Verflüchtigung, aber theilweiser Wiedercondensation des reducirten Natriums im kühleren Theile der Röhre. —
- K 39.03. Ruhige und gefahrlose, schon beim gelinden Erhitzen eintretende Reduction ohne Feuererscheinung und ohne wesentliche Kaliumverflüchtigung. —
- Cu 63.18. Mässig starke, gefahrlose, von Feuererscheinung und theilweisem Fortschleudern der Masse begleitete Verpuffung.
- Rb 85.20. Bei gelindem Erhitzen keine, bei stärkerem ruhig verlaufende, von schwachem Aufglühen und theilweiser Rubidiumverflüchtigung begleitete Reduction. —
- Ag 107.66. Explosionsartig verlaufende Reduction, begleitet von Knall und blitzartiger Lichterscheinung.
- Cs 132.70. Keine Reduction. —
- Au 196.20. Ruhiger Zerfall des Goldoxyduls in seine Elemente ohne Mitwirkung des vorhandenen Magnesiums.

Hervorgehoben muss vorerst werden, dass die vorstehenden, sowie andere, noch mitzutheilende Beobachtungen der Angabe H. N. Warren's <sup>1)</sup>, derzufolge das Magnesium die Alkalien und alkalischen Erden nicht reduciren soll, widersprechen. Es hat sich vielmehr ergeben, dass die Hydroxyde und Carbonate, muthmaasslich also auch die Oxyde der Alkalimetalle mit Ausnahme derjenigen des Cäsiums beim Erhitzen mit Magnesium Reduction erleiden, dass aber die Reducionswirkung des letzteren in dem Maasse an Intensität ab-

<sup>1)</sup> H. N. Warren, Chem. News 1889, 60, 187; Chem.-Ztg. 1889, 304.

nimmt, als das Atomgewicht der Elemente der Hauptgruppe steigt. Dies steht im Einklange mit den Beobachtungen N. Beketow's<sup>1)</sup>, denen zufolge umgekehrt — angefangen vom Lithium bis hinauf zum Rubidium — die Oxydationswärme mit der Zunahme des Atomgewichtes eine Steigerung aufweist.

Dagegen zeigen die den Schwermetallen zugehörigen Elemente der Nebengruppe das entgegengesetzte Verhalten, d. h. die Reduction ihrer Oxyde nimmt einen um so heftigeren Verlauf, je höher das Atomgewicht dieser Elemente ist. Die Ausnahme, welche das Gold macht, kann nur als eine scheinbare angesehen werden, welche durch die geringe Beständigkeit der Goldoxyde in höherer Temperatur bedingt ist.

Freiberg (Sachsen), im Januar 1890.

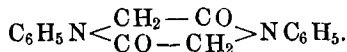
Laboratorium der Kgl. Bergakademie.

## 7. W. Flimm: Synthese von Indigo aus Monobromacetanilid.

(Eingegangen am 13. Januar.)

Gelegentlich einer im Universitätslaboratorium des Hrn. Prof. Naumann in Giessen ausgeführten Arbeit über bromirte aromatische Acetamidverbindungen habe ich eine Synthese von Indigblau gefunden, die ich im Folgenden kurz beschreiben will.

Die Einwirkung ätzender Alkalien auf Monobromacetanilid,  $\text{BrH}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{HNC}_6\text{H}_5$  (Schmp.  $131.5^\circ$ ), verläuft je nach Wahl der Bedingungen, unter denen dieselbe ausgeführt wird, in sehr verschiedener Weise. Wässerige Kali- oder Natronlauge veranlassen Zerfall des Moleküls unter Anilinabspaltung und theilweiser Bildung von Isocyanphenyl. Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Monobromacetanilid erhielt A ben i u s<sup>2)</sup> Diphenyldiketopiperazin,



Denselben Körper habe ich auch auf gleiche Weise dargestellt. Indem ich ferner zu einer Lösung von Monobromacetanilid in absolutem Alkohol die berechnete Menge Natrium, ebenfalls gelöst in absolutem Alkohol, zusetzte und die Mischung einen Tag in Zimmer-

<sup>1)</sup> N. Beketow, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft, Protokoll 1888, 363—365; diese Berichte XXI, 3, 424.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 1665.