

Amidometaoxybenzoësäure,  $C_6H_3$   $\begin{cases} \text{COOH} & (1) \\ \text{OH} & (3) \\ \text{NH}_2 & (6) \end{cases}$ , welche er übrigens  
 Amidosalicylsäure nennt, mit Anilin die gleichen Reactionsproducte  
 liefert wie die *p*-Amidosalicylsäure,  $C_6H_3$   $\begin{cases} \text{COOH} & (1) \\ \text{OH} & (2) \\ \text{NH}_2 & (5) \end{cases}$ .

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

[Zweite Abhandlung.]

(Eingegangen am 22. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

### II. Gruppe.

A.		B.	
Be	9.08	—	—
Mg	24.30	—	—
Ca	39.91	—	—
—	—	Zn	65.10
Sr	87.30	—	—
—	—	Cd	111.70
Ba	136.90	—	—
—	—	Hg	199.80

Das Gewichtsverhältniss, nach welchem die Oxyde der Elemente der zweiten Gruppe der Erhitzung unterworfen wurden, ergibt sich aus der Gleichung:



Die Erhitzung erfolgte unter ähnlichen Verhältnissen, wie sie bei Gruppe I beschrieben worden sind; in einzelnen Fällen wurde nicht allein das Verhalten der Oxyde, sondern auch dasjenige der Hydroxyde gegen Magnesium festgestellt.

### A. Hauptgruppe.

#### 1. Beryllium.

Berylliumoxyd wird leicht, aber ohne den Eintritt auffallender Erscheinungen von Magnesium reducirt. Wenn man 1 g eines Gemenges von 25 Theilen (1 Molekül) frisch geglühter Beryllerde und 24 Theilen (1 Atom) Magnesium der Erhitzung unterwarf, so trat, mochte diese im einseitig geschlossenen Glasrohr oder Porzellan-

schiffchen im Wasserstoffstrom vorgenommen werden, erst Dunklerfärbung, dann mit einem Male ruhiges und schwaches, aber deutlich erkennbares Erglügen ein, welches eine theilweise Verdampfung des Magnesiums zur Folge hatte. Die erkaltete Masse besass graue Farbe und zeigte unter der Lupe vollkommene Homogenität. Sie entwickelte weder mit kaltem, noch mit kochendem Wasser Wasserstoffgas, lieferte aber beim Erwärmen mit Kalilauge eine lebhafte, regelmässige und andauernde Wasserstoffentwicklung, mit Chlorwasserstoffsäure sogar eine stürmische. Auch Salpetersäure wirkte heftig darauf ein, wenn auch bei Weitem nicht so heftig, wie auf Magnesium. Auf einem Porzellandeckel an der Luft erhitzt, verbrannte die Masse unter hellem, jedoch nicht von Funkensprühen begleitetem Erglügen. Chlor wirkte in höherer Temperatur ruhig darauf ein, man erhielt ein Sublimat von Berylliumchlorid, doch blieb ein nicht unerheblicher Theil des Berylliums in Gestalt von nicht reducirt gewesener Beryllerde dabei zurück.

## 2. Magnesium.

Beim Erhitzen von Metalloxyden mit Magnesiumpulver im einseitig geschlossenen Glasrohr, wobei der Zutritt von etwas Luft nicht ganz zu vermeiden ist, kann man häufig die Beobachtung machen, dass sich in den obersten Zonen der erhitzten Schicht etwas Stickstoffmagnesium bildet, welches offenbar unter Mitwirkung des atmosphärischen Stickstoffs entsteht, und dessen Gegenwart sich leicht durch das Auftreten eines schwachen Ammoniakgeruchs verräth, wenn die Masse hinterher der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt wird. Es war deshalb die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass auch die beim Verbrennen eines Magnesiumbandes an der Luft entstehende Magnesia nicht frei von Stickstoffmagnesium sei.

Diese Vermuthung erwies sich jedoch als irrig. Ein 40 cm langes Magnesiumband wurde in einem Winkel von  $45^\circ$  über einer Porzellschale entzündet und die abfallende Magnesia gesammelt. Dabei ergab sich zunächst, dass 83.3 pCt. des Magnesiums zur Verdampfung gelangt, also in Rauch aufgegangen waren, während nur 16.7 pCt. in Gestalt der bekannten weissen Asche zum Abfallen gelangten. Diese Asche war aber völlig frei von Stickstoffmagnesium, denn beim Erwärmen derselben mit Kalilauge entwickelte sich keine Spur Ammoniak.

Mischt man dagegen pulverförmiges Magnesium mit seinem gleichen Gewicht Magnesiumoxyd und trägt das Gemenge in einen schräggelegten, über der Gasflamme zum Glühen erhitzten Porzellantiegel ein, so verglimmt es mit hellem Lichte, und das Verbrennungsproduct liefert beim Erwärmen mit Kalilauge Ammoniak, es besitzt also einen Gehalt an Stickstoffmagnesium. Hieraus muss gefolgert

werden, dass die Gegenwart anderer, an der Verbrennung nicht theilnehmender, wärmebindend wirkender Körper die Entstehung von Stickstoffmagnesium beim Verbrennen des Magnesiums an der Luft begünstigt, und das würde auch die Entstehung dieser Verbindung unter den obgedachten Verhältnissen erklären.

Ein weiterer Versuch, der nur der Vollständigkeit halber vorgenommen wurde, galt der Erhitzung eines Gemenges von Magnesium und Magnesiumoxyd. Derselbe sollte Aufschluss darüber geben, ob sich hierbei vielleicht eine niedrigere Oxydationsstufe des Magnesiums, ein Magnesiumsuboxyd zu bilden vermöge, auf dessen Existenz die Arbeiten von W. Beetz <sup>1)</sup> hindeuten. Gemäss der Gleichung



wurden 40 Theile (1 Molekül) Magnesiumoxyd mit 24 Theilen (1 Atom) Magnesium innig zusammengerieben und das in einem Porzellanschiffchen befindliche Gemenge im Wasserstoffstrom allmählich bis zum Glühen erhitzt. Die Bildung eines niedrigeren Oxydes konnte jedoch hierbei nicht beobachtet werden, vielmehr destillirte das beigemengte Magnesium unter Rücklassung der Magnesia langsam ab und setzte sich im kühleren Theile des Rohres, in welchem die Erhitzung vorgenommen wurde, in den prachtvollsten Krystallen ab. Diese Krystalle zeigten unter dem Mikroskop anscheinend hexagonale Gestalt; sie waren stark glänzend, ganz scharfkantig und ebenflächig und glichen vollendeten Modellen. Erhitzte man Magnesium ohne Beimengung von Magnesia in gleicher Weise, so liessen sich derartig schöne Krystalle nicht erhalten.

Das für diesen Versuch verwendete Magnesiumoxyd muss rein sein. Bedient man sich dazu z. B. der käuflichen Magnesia usta, so läuft mit beginnender Erhitzung durch das Gemenge eine sich rasch fortpflanzende Dunkelfärbung, welche durch die Abscheidung von Silicium aus der kieselsäurehaltigen Magnesia verursacht wird. Das mehr oder minder braun gefärbte Product zeigt dann an der freien Luft den unangenehmen Geruch des Siliciumwasserstoffs.

### 3. Calcium.

Das verwendete Calciumoxyd war durch Brennen von Marmor im Kalkofen dargestellt und sodann in einem Tiegel noch 10 Stunden lang bis annähernd zum Schmelzpunkte des Nickels erhitzt worden. Es war vollkommen frei von Kohlensäure.

56 Theile (1 Molekül) Calciumoxyd und 24 Theile (1 Atom) Magnesium wurden in einem warmen Porzellanmörser auf das Innigste zusammengerieben und sodann zunächst eine Probe des Ge-

<sup>1)</sup> W. Beetz, Pogg. Ann. 127, 45.

menges im einseitig geschlossenen Glasrohr erhitzt. Sobald Glühhitze erreicht war, begann Schwärzung einzutreten, die sich in dem Maasse fortpflanzte, als die Erhitzung vorschritt. Andere auf den Eintritt einer Reaction hindeutende Erscheinungen waren nicht zu bemerken, auch liess sich nicht beurtheilen, ob die dunkle Farbe dem Product eigenthümlich sei, oder ob sie auf die Reduction von Silicium aus dem Glase zurückgeführt werden müsse. Ein letztes Aufglühen der obersten Schicht war Folge der Bildung von etwas Stickstoffmagnesium, die sich unter solchen Verhältnissen nicht verhindern liess.

Der grössere Theil des gedachten Gemenges im Betrage von etwa 5 g wurde in Porzellanschiffchen gefüllt und im Wasserstoffstrom erst gelinde, dann bis zum vollen Rothglühen erhitzt. Hierbei zeigte sich deutlich, dass die Reductionswirkung, welche das Magnesium ausübt, nicht von Feuererscheinung, auch nicht von eigentlicher Schwärzung, sondern nur von einer Graufärbung der Masse begleitet ist. Diese Masse selbst war lose zusammenhängend, liess sich aber leicht zerdrücken. An der Luft zerfiel sie in Kurzem von selbst. Auf einem Porzellandeckel erhitzt, gerieth sie, namentlich bei directer Berührung mit der Brennerflamme, leicht zur Entzündung, dabei mit blendend röthlichweissem Lichte zu einem Gemenge von Calcium- und Magnesiumoxyd verglimmend.

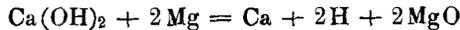
In Wasser geworfen entwickelte die Masse unter Zischen und Erhitzung Wasserstoffgas und zerfiel dabei zu einem grauen Pulver, in welchem ausser Calcium- und Magnesiumhydroxyd meist noch eine geringfügige Menge freies Magnesium vorgefunden wurde. Die Wasserstoffentwicklung war eine stundenlang andauernde, so dass die Flüssigkeit nicht zur Abklärung gelangen konnte. Ganz anders als dieses Glühproduct verhielt sich ein nicht geglühtes Gemenge von Calciumoxyd und Magnesium. Es liess die darin vorhandenen Magnesiumpartikel schon mit blossem Auge erkennen, entwickelte mit Wasser nicht oder doch nur spureuweise Wasserstoff und die entstandene Flüssigkeit klärte sich deshalb rasch ab.

Mit kochendem Wasser gab die geglühte Masse eine stürmische Wasserstoffentwicklung, ebenso auch mit verdünnten Säuren; beim Aufwerfen auf rauchende Salzsäure trat sogar einmal Entzündung und Umherschleudern ein.

Aus diesem Verhalten geht hervor, dass die Reduction des Calciumoxydes durch Magnesium zwar nicht ganz aber doch nahezu vollständig erfolgt. Leider aber hat es bis jetzt nicht gelingen wollen, das in der Magnesia vertheilte Calciummetall durch eine nachfolgende Schmelzung zur regulinischen Ansammlung zu bringen. Der einzige Weg, der sich zur Erreichung dieses Zieles darzubieten schien, war die Ueberführung des Magnesiumoxyds in schmelzbares Chlormagnesium; versuchte man aber diese dadurch zu erreichen, dass man das erwähnte

Glühproduct mit Chlorammonium oder statt dessen mit salzsaurem Hydroxylamin unter einer Decke von Chlorkalium erhitzte, so trat schon bei mässiger Temperatursteigerung unter dumpfem, puffendem Geräusch und starker Dampfentwicklung starkes Aufschwellen ein und die vorher graue Mischung wurde mit einmal weiss, offenbar weil das Calcium durch das aus der Umsetzung hervorgehende Wasser stürmische Oxydation erlitt. Warf man das mit salzsaurem Hydroxylamin bereitete Gemenge in kleinen Portionen in einen rothglühenden Tiegel, so schmolz es augenblicklich, aber durch die flüssige Masse brachen reichlich gelbe Wasserstoffflammen, ein Beweis für die Richtigkeit jener Voraussetzung.

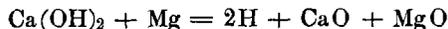
Um auch die Einwirkung des Magnesiums auf Calciumhydroxyd kennen zu lernen, wurde ein Gemenge beider der Erhitzung unterworfen. Unter der Annahme, dass der Reducionsvorgang sich hierbei nach der Gleichung:



vollziehen werde, wendete man auf 74 Theile (1 Molekül) bei 120° getrockneten Calciumhydroxyds 48 Theile (2 Atome) Magnesium an.

Beim Eintragen von 1g dieses Gemenges in einen glühenden Porzellantiegel erfolgte vollkommen geräuschlos und rasch vorübergehend das Auftreten einer gelbrothen, blendend leuchtenden Flammenerscheinung.

Nahm man die Erhitzung von 2—3g des Gemisches in einem Probircylinder derart vor, dass man nach einigem Vorwärmen die Erhitzung an einer Stelle bis zum beginnenden Glühen steigerte, so schoss unter schwachem Geräusch, im Uebrigen aber völlig gefahrlos, eine lange glänzende, prächtig gelbroth gefärbte Flamme aus der Rohrmündung, welcher eine weisse Rauchwolke folgte, wobei ein Theil der Substanz unverändert fortgeschleudert wurde. Der im Rohr verbliebene graugefärbte Rückstand entwickelte mit Wasser lebhaft Wasserstoff, enthielt also viel Calcium, doch war die Reduction offenbar keine vollkommene. Minderte man den Magnesiumzuschlag auf die Hälfte ab, um zu ermitteln, ob nach dem Vorgange



nur Wasserstoff, aber kein Calcium frei werden würde, so verlief beim Erhitzen die Reduction ebenfalls unter Flammenbildung, aber minder lebhaft, doch enthielt auch in diesem Falle der Rückstand eine namhafte Menge metallisches Calcium.

Der Ausfall dieser Versuche, von denen sich namentlich der erste als eben so schönes wie instructives Vorlesungsexperiment verwerthen lässt, deutet darauf hin, dass das Magnesium sich der beiden im Calciumhydroxyd vorhandenen Sauerstoffatome mit der nämlichen Energie bemächtigt, Calcium wie Wasserstoff gleichzeitig zur Ab-

scheidung bringend; er liefert ferner den Hinweis darauf, dass das Magnesium auch das Oxyd des Wasserstoffs, das Wasser, allein mit Lebhaftigkeit zu reduciren im Stande sein müsse, ja dass diese Reduction wahrscheinlich mit explosionsartiger Heftigkeit erfolgen würde, wenn man im Stande wäre, das leicht verdampfbare Wasser damit bis zum beginnenden Glühen zu erhitzen. In der That vermag Magnesium in einem Strom von Wasserdampf zu verbrennen; hiervon kann man sich überzeugen, indem man Magnesiumpulver in ein Porzellanschiffchen bringt, dieses in eine Verbrennungsröhre schiebt, dann unter Ueberleiten von Wasserstoff zum gelinden Glühen erhitzt und sodann die Erhitzung auf eine in einem zweiten Schiffchen vorgelegte wasserabgebende Substanz, z. B. Calciumchlorid, ausdehnt. Sowie sich dem Strome des Wasserstoffs Wasserdampf beigesellt, geräth das Magnesium in lebhaftes Aufglühen und ist in Kurzem in Oxyd verwandelt. Dabei steigt die Temperatur so hoch, dass ein Theil des Magnesiums verdampft, doch vermag dieses die sonst beobachtete reducirende Einwirkung auf die Kieselsäure des Glases durchaus nicht zu äussern, es erfolgt keine Bräunung durch Siliciumausscheidung, sondern der Magnesiumdampf verbrennt vollkommen zu Magnesia, welche sich dann als weisser Beschlag hinter dem Schiffchen ablagert.

#### 4. Strontium.

Die Versuche über die Reducirbarkeit des Strontiumoxyds durch Magnesium setzten vor Allem voraus, dass jenes vollkommen frei von jedem Rückhalt an Nitrat, oder richtiger wohl Nitrit, sei. Das war bei dem käuflichen, im Uebrigen genügend reinen Präparate nicht der Fall, wohl aber nachdem man dieses mehrere Stunden lang in einer Muffel mit Steinkohlenfeuerung heftiger Weissglühhitze ausgesetzt hatte, wobei Aufnahme von Kohlensäure aus den Verbrennungsgasen nicht nachzuweisen war.

Ein Gemenge von 103 Theilen (1 Molekül) Strontiumoxyd und 24 Theilen (1 Atom) Magnesiumpulver gab beim Eintragen in einen glühenden Tiegel eine schöne, blendend rothes Licht verbreitende Glüherscheinung, hervorgerufen durch das Wiederverbrennen des reducirten Strontiums. Erhitzte man das Gemenge in der einseitig geschlossenen Glasröhre erst gelinde, dann mit voller Brennerflamme, so trat, sobald die Schmelztemperatur des Glases erreicht war, eine wenig auffällige, sich sehr ruhig und langsam weiter verbreitende Glüherscheinung auf. Nach dem Erkalten konnte man die Glashülle durch sanfte Hammerschläge beseitigen und erhielt so einen dunkel-farbigen, ziemlich fest gefritteten Cylinder, bestehend aus einem innigen anscheinend homogenen Gemenge von Magnesiumoxyd und metallischem Strontium. Ein solcher Cylinder lässt sich an der Brennerflamme

entzünden und glimmt dann freiwillig mit intensiv rothem Lichte weiter, dabei weisse Farbe annehmend und seinen Zusammenhang behaltend. Weitaus schöner, geradezu blendend, wird die Glüherscheinung, wenn man ein Stück der gefritteten Masse auf eine stark erhitzte Unterlage, z. B. einen glühenden Porzellandeckel bringt.

Mit kaltem Wasser giebt die Masse eine sehr lebhaft Wasserstoffentwicklung, beim Einwerfen in heisses Wasser oder in verdünnte Salzsäure erfolgt stürmisches Aufkochen. Befeuchtet man ein solches Stäbchen mit wenig Wasser, so tritt starkes Zischen und heftige Erhitzung ein, so dass man sich hüten muss, dasselbe mit nassen Fingern anzufassen. Das ganze Verhalten deutet darauf hin, dass die Reduction des Strontiums, obwohl sie erst bei verhältnissmässig hoher Temperatur erfolgt, eine sehr vollkommene ist, aber leider hat es auch hier auf keine Weise gelingen wollen, das abgeschiedene Metall von der beigemengten Magnesia zu befreien und es in regulinischen Zustand überzuführen. Mit ziemlicher Heftigkeit vollzieht sich die Reduction des Strontiumhydroxyds durch Magnesium. Das angewendete, nahezu kohlenstofffreie Strontiumhydroxyd war zunächst im Silberiegel geschmolzen und dann gepulvert worden. 121 Theilen (1 Molekül) desselben mengte man 48 Theile (2 Atome) Magnesium bei und erhitzte sodann 2 g des Gemenges unter langsamer Temperatursteigerung im Probircylinder. Noch bevor Glühhitze erreicht war, trat eine ziemlich heftige Verpuffung ein. Unter Entwicklung purpurrothen, glänzenden Lichtes wurde der Glaszylinder zertrümmert und sein Inhalt brennend umgeworfen, wobei sich das Verbrennungsproduct als weisser, wolliger Staub in der Luft verbreitete. Soweit die Substanz nicht zur Verbrennung gelangt war, entwickelte sie beim Eintragen in Wasser heftig Wasserstoffgas. Die Reaction verläuft also hier in ähnlicher Weise wie beim Calciumhydroxyd, nur vollzieht sie sich mit ungleich grösserer Lebhaftigkeit, und es scheint deshalb nicht ausgeschlossen, dass Gemenge von Magnesium und Strontiumhydroxyd, vielleicht auch solche mit Strontiumoxyd, in der Feuerwerkerei Anwendung finden könnten.

##### 5. Baryum.

Käufliches Baryumoxyd erwies sich als nicht frei von salpetersaurem Salz; setzte man es in der Muffel längere Zeit hoher Temperatur aus, so wurde dieses zwar zerstört, aber das Präparat nahm Kohlensäure auf und war deshalb nicht brauchbar. Es wurde deshalb reines salpetersaures Baryum löffelweise in einen glühenden Platintiegel eingetragen, der dabei geopfert werden musste, und die Masse, nachdem das Aufschäumen vorüber war, über dem Gasgebläse zum Weissglühen erhitzt, bis sie keine Reaction auf Salpetersäure mehr zeigte. Es liess sich dies nur durch Erhitzung verhältnissmässig

kleiner Quantitäten erreichen. Zu den nachfolgenden Versuchen wurde nur derjenige Theil des Baryumoxydes verwendet, welcher nicht mit der stark angegriffenen Wandung des Platintiegels in Berührung gekommen war.

150 Theile (1 Molekül) Baryumoxyd wurden mit 24 Theilen (1 Atom) Magnesiumpulver innig gemischt. Beim Eintragen dieses Gemenges in einen rothglühenden Porzellantiegel erglühete die Masse unter Verbreitung eines intensiven gelblichen Lichtes, indem das reducirte Baryum sogleich wieder zur Verbrennung gelangte. Als 2 g des Gemenges in der einseitig geschlossenen Glasröhre erhitzt wurden, trat eine ziemlich heftige Reaction ein, eine helle Glüherscheinung lief rasch durch die ganze Masse, und ein Theil derselben wurde aus der Rohrmündung herausgeschleudert, um dabei mit gelber Flamme zu verbrennen. Innerlich zeigte sich die Röhre mit einem grauen Staub beschlagen, der beim Einbringen in Wasser eine heftige Wasserstoffentwicklung verursachte.

Bei einem anderen Versuche begann man das Erhitzen der vorgewärmten Masse mit voller Brennerflamme nicht von unten, sondern in etwa zwei Dritteln der Höhe der Glasrohrfüllung. Auch hier trat unter zischendem Geräusch und theilweisem Fortschleudern der Masse eine lebhaft, sich rasch nach unten fortpflanzende Glüherscheinung ein, und zuletzt wurde der Boden des Rohrs mit schwachem Knall abgesprengt.

Die erkaltete Masse war dunkelgrau und schwach gesintert, doch zerfiel sie in der feuchten Luft ziemlich rasch zu Pulver. Erhitzte man sie auf einer Porzellanunterlage, so trat Verglimmen ohne besonders intensive Lichtentwicklung ein, aber auch schon beim Zerschlagen der Glasröhre zeigte sich nicht selten Funkenbildung. Mit wenig Wasser zischte die Masse, und beim Anfassen derselben mit feuchten Fingern konnte man sich verbrennen; trug man sie in eine grössere Wassermenge ein, so erfolgte lebhaft, ziemlich lange nachhaltende Wasserstoffentwicklung, und warf man sie in heisses Wasser oder in verdünnte Säuren, so trat heftiges Aufkochen ein. Die Ueberführung des in der Magnesia vertheilten Baryums in regulinischen Zustand wollte ebensowenig gelingen, wie beim Strontium und Calcium.

Baryumhydroxyd ähnelt in seinem Verhalten gegen Magnesium dem Strontiumhydroxyd. Ein Gemenge von 171 Theilen (1 Molekül) frischgeschmolzenem Baryumhydroxyd und 48 Theilen (2 Atomen) Magnesium wurde in der Quantität von 3 g in einem Probircylinder erst gelinde, dann mit voller Brennerflamme erhitzt. Es trat starke Verpuffung ein, die Masse wurde mit Heftigkeit, jedoch ohne dass Zertrümmerung des Glasrohrs stattfand, fortgeschleudert und verbrannte

an der Luft mit heller Flamme unter Verbreitung eines weissen, das Zimmer dicht anfüllenden Rauches. Das Verbrennungsproduct wurde als weisser, lockerer Staub weit umhergestreut, die Innenwand des Rohres aber zeigte sich mit einem grauen Staube beschlagen, der mit Wasser lebhaft Wasserstoff entwickelte.

## B. Nebengruppe.

### 1. Zink.

Beim Erhitzen von 0.5 g eines Gemenges von 81 Theilen (1 Molekül) Zinkoxyd und 24 Theilen (1 Atom) Magnesium im einseitig geschlossenen Glasrohr trat mit eben beginnendem Glühen eine lebhaftere, von mässigem, dumpfem Knall begleitete Reaction ein, und aus der Rohrmündung schoss mit Heftigkeit eine blauweisse, leuchtende Zinkflamme, welche eine weisse Dampfwolke hinterliess. Das Glasrohr erlitt totale Zertrümmerung.

### 2. Cadmium.

1 g eines Gemenges von 128 Theilen (1 Molekül) Cadmiumoxyd und 24 Theilen (1 Atom) Magnesium wurde im einseitig geschlossenen Glasrohr erhitzt. Schon bei mässiger Temperatursteigerung trat eine lebhaftere, sich unter zischendem Geräusch rasch fortpflanzende Glüherscheinung ein, doch wurde die Masse nicht aus dem Rohr herausgeschleudert. Die Innenwandung des letzteren war ihrer ganzen Länge nach mit einem grauen Beschlag von metallischem Cadmium bedeckt.

### 3. Quecksilber.

Beim Erhitzen von 1 g eines Gemenges von 216 Theilen (1 Molekül) Quecksilberoxyd und 24 Theilen (1 Atom) Magnesium im einseitig geschlossenen Glasrohr erfolgte eine heftige schussartige Verpuffung, begleitet von dumpfem Knall und glänzender Verbrennungerscheinung, nach welcher sich das Aufsprühen einzelner Magnesiumpartikel innerhalb des offenbar mit Sauerstoffgas gefüllten Rohres zeigte. Das Glasrohr war unversehrt geblieben und zeigte sich seiner ganzen Länge nach mit einem glänzenden Quecksilberspiegel überzogen. Der Rückstand bestand aus weisser, lockerer Magnesia.

Es möge nun auch hier zur Erlangung besseren Ueberblicks eine Zusammenstellung des wesentlichsten Verhaltens folgen, welches die Oxyde beziehentlich die Hydroxyde der Elemente der zweiten Gruppe dem Magnesium gegenüber zeigen:

Hauptgruppe. Oxyde RO.	Nebengruppe. Oxyde RO.
Be 9.08. Ruhig verlaufende, von dunkler Färbung und schwachem, aber deutlich sichtbarem Erglühen begleitete, unvollkommene Reduction.	—
Mg 24.30. Keine Bildung einer niedrigeren Oxydationsstufe.	—
Ca 39.91. Ruhig und fast unmerkbar verlaufende, nur von Graufärbung, nicht aber von Glüherscheinung begleitete, fast vollkommene Reduction.	—
—	Zn 65.10. Explosionsartig verlaufende, von Knall, Flammenbildung und Fortschleudern der Masse begleitete Reduction.
Sr 87.30. Wenig auffällige, sich ruhig und langsam durch die Masse fortpflanzende Glüherscheinung. Anscheinend vollkommene Reduction.	—
—	Cd 111.70. Lebhaftes, unter zischendem Geräusch, nicht aber unter Fortschleudern der Masse verlaufende, mit vollkommener Reduction verbundene Glüherscheinung.
Ba 136.90. Ziemlich heftige Reaction, begleitet von lebhaftem Aufglühen und theilweisem Fortschleudern der Masse. Vollkommene oder doch sehr weitgehende Reduction.	—
—	Hg 199.80. Heftige, schussartige Verpuffung, begleitet von Knall und Flammenbildung, sowie vollkommener Verdampfung des Quecksilbers.

Somit zeigt die bei der Reduction der Oxyde der die Hauptgruppe bildenden Elemente durch Magnesium eintretende Reaction:

von Be zu Mg Abminderung zu Null,

» Mg » Ca schwache Steigerung,

» Ca » Sr mässige Steigerung,

» Sr » Ba bedeutende Steigerung.

Diese Steigerung steht, vom Magnesium ab gerechnet, im geraden Verhältniss zum Anwachsen des Atomgewichtes.

Verdampfung der reducirten Metalle findet nicht statt.

Bei Anwendung der entsprechenden Hydroxyde treten die Reductionserscheinungen mit erhöhter Lebhaftigkeit auf.

Freiberg (Sachsen), im Januar 1890.

Laboratorium der Kgl. Bergakademie.

Die Reduction der Oxyde der der Nebengruppe zugehörigen Elemente durch Magnesium verläuft im Allgemeinen sehr lebhaft, ja mit Heftigkeit und zeigt:

von Zn zu Cd bedeutende Abminderung,

» Cd » Hg bedeutende Steigerung.

Die freigewordenen Metalle erleiden unter dem Einfluss der Reactionswärme gänzliche oder fast gänzliche Verdampfung.

## 21. Friedrich Kehrmann: Ueber die Abhängigkeit der Substitutionsvorgänge von der Atom- und Moleculargrösse der Substituenten.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Obwohl bereits eine Anzahl von Beobachtungen vorliegt, welche diese Abhängigkeit sehr deutlich zeigen, so ist doch bisher meines Wissens von keiner Seite der Versuch gemacht worden, das zu Grunde liegende Gesetz aufzusuchen und zu formuliren.

Die unmittelbare Anregung zu einer Umschau in der Literatur nach Beobachtungen, welche diese Abhängigkeit zu illustriren geeignet scheinen, hat mir die Auffindung der Regeln gegeben, welche für die