

liches Jucken auf der Hand, das sich besonders in den Beugefalten, die dabei auch schwach geröthet waren, bemerkbar machte. Diese Erscheinungen dauerten noch etwa eine Woche an, nachdem ich aufgehört hatte, mich mit den Körpern zu beschäftigen.

Aus diesem Grunde habe ich es denn auch unterlassen weitere Verbindungen dieser Reihe herzustellen.

113. Clemens Winkler: Ueber die Reduction von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium.

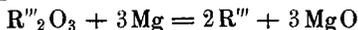
[Dritte Abhandlung.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 24. Februar vom Verfasser.)

III. Gruppe.

A.		B.	
B	10.90		—
Al	27.04		—
Sc	43.97		—
—		Ga	69.90
Y	88.90		—
—		In	113.60
La	138.00		—
Yb	172.60		—
—		Tl	203.70

Die normalen Oxyde der dreiwertigen Elemente sind Sesquioxide von der Formel R'''_2O_3 und demgemäss musste deren Reduction nach der Gleichung



herbeigeführt worden. Einige der hierher gehörigen Oxyde standen mir nicht zur Verfügung und konnten deshalb nicht auf ihr Verhalten dem Magnesium gegenüber geprüft werden.

A. Hauptgruppe.

1. Bor.

T. L. Phipson¹⁾ hat bereits 1864 gefunden, dass die Borsäure beim Erhitzen mit Magnesium Reduction erleidet. Er giebt an, dass dabei eine schwarzgraue Masse entstehe, die sich in Berührung mit

¹⁾ T. L. Phipson, Lond. R. Soc. Proc. XIII, 217; Jahresber. 1864, 192.

Wasser unter Oxydation entfärbe, mit angesäuertem Wasser aber kein riechendes Gas entwickle. Durch A. Geuther¹⁾ wurde festgestellt, dass Magnesium aus Borfluornatrium Bor abscheide, ohne dass sich dabei Bormagnesium bilde. Vor kurzem hat Ludwig Gattermann²⁾ auf's neue auf die Reducirbarkeit der Borsäure und der borsäuren Salze, sowie auf diejenige der Sauerstoffverbindungen einiger anderer Elemente, hingewiesen und sich derselben zur Darstellung eines an Bor reichen Glühproductes bedient, welches sich durch Erhitzen im Chlorstrom mit Leichtigkeit in Bortrichlorid überführen lässt. Gattermann bezeichnet die Anwendung von Borax als geeigneter für diesen Zweck, wie diejenige von Borsäureanhydrid, ohne sich jedoch über die Verschiedenheit des Verhaltens beider näher zu äussern.

Um zunächst festzustellen, in welcher Weise die Einwirkung des Magnesiums auf Borsäureanhydrid verläuft, wurde ein inniges Gemenge von 70 Theilen (1 Mol.) frisch geschmolzener, fein pulverisirter Borsäure und 72 Theilen (3 At.) Magnesiumpulver in Anwendung gebracht. Man konnte dasselbe in jedem beliebigen Maassstabe der Erhitzung bis zum starken Rothglühen unterwerfen, ohne dass eine auffallende Reactionsäusserung, z. B. eine Glüherscheinung, bemerkbar geworden wäre. Das im Wasserstoffstrom dargestellte Product war dunkelfarbig, fast schwarz, und dabei so stark gefrittet, dass es sich als Ganzes von den Bruchstücken der Verbrennungsröhre ablösen, jedoch auch unschwer zerbrechen liess. Die am stärksten erhitzt gewesenen Parthieen zeigten bisweilen den schwachen Glanz und die tombakbraune Farbe des Magnetkieses.

Das so erhaltene Product erleidet, wenn man es an der Luft zum Glühen erhitzt, anscheinend keine Veränderung, wenigstens behält es seine schwarze Farbe und sonstige Beschaffenheit bei und zeigt auch kein auf Verbrennung hindeutendes Erglimmen. Wirft man ein Stück der gefritteten Masse in kaltes Wasser, so sinkt es anfänglich darin unter, bedeckt sich aber sogleich mit kleinen Gasbläschen und wird von diesen nach wenigen Augenblicken emporgehoben, um sich nun dauernd schwimmend zu erhalten. Die Gasentwicklung ist nur eine spärliche, wird aber ziemlich lebhaft, wenn man das Wasser bis fast zum Sieden erhitzt. Kalilauge verhält sich dem Wasser gleich und zeigt ebensowenig wie dieses lösende Wirkung. Dagegen tritt beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure nicht allein eine äusserst heftige Gasentwicklung ein, sondern die Substanz löst sich auch nahezu auf, woraus hervorgeht, dass sie Bor in freiem Zustande nicht enthalten kann. Auch bei Anwendung von kochender Salmiaklösung tritt nahezu vollkommene Auflösung ein. Das sich hierbei ent-

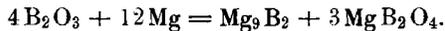
1) A. Geuther, Jen. Zeitschr. II, 209; Jahresber. 1865, 126.

2) Ludwig Gattermann, diese Berichte XXII, 195.

wickelnde Gas besitzt einen eigenartig faden, widrigen Geruch und scheint eine gasförmige Wasserstoffverbindung des Bors zu enthalten, auf welche unten zurückzukommen sein wird.

Um das so dargestellte Glühproduct von anhaftenden löslichen Verbindungen zu befreien, wurde es gepulvert und unter Umrühren längere Zeit mit kaltem Wasser in Berührung gelassen. Hierbei trat eine zwar schwache, aber nachhaltige Entwicklung von Wasserstoff ein und man erhielt eine alkalisch reagirende Lösung von borsauerm Magnesium, die beim Kochen einen Theil des Salzes in Gestalt eines weissen Niederschlages fallen liess. Ob dieses borsaure Magnesium von Anfang an in der Substanz vorhanden gewesen war, oder ob es sich erst durch Einwirkung des Wassers auf dieselbe gebildet hatte, liess sich nicht feststellen, weil auch metallisches Magnesium von wässriger Borsäure leicht unter Wasserstoffentwicklung zu alkalisch reagirendem borsauerm Magnesium gelöst wird.

Da bei Anwendung kalten Wassers ein vollkommenes Aufhören der Wasserstoffentwicklung selbst nach Ablauf von 24 Stunden nicht eingetreten war, nahm man die Behandlung bei Siedhitze vor. Sofort trat eine bedeutende, wiederum andauernde Gasentwicklung ein, gleichzeitig aber erlitt auch das vorher dunkelfarbige Pulver eine sichtliche Veränderung, indem sich demselben reichlich borsaures Magnesium in Gestalt eines lockeren, weissen Niederschlages beigesellte, derart, dass seine Farbe nach und nach in Grau überging. Trotz vielfacher Versuche wollte es nicht gelingen, auf solche Weise ein Product von constanter Zusammensetzung zu erhalten und den Vorgang, der sich bei der Erhitzung von Borsäureanhydrid mit Magnesium vollzieht, vollkommen klarzustellen. Nur wurde mit Sicherheit ermittelt, dass derselbe nicht unter Bildung von freiem Bor, sondern derjenigen eines durch Wasser angreifbaren Bormagnesiums verläuft, wahrscheinlich nach der Gleichung:



Das so erhaltene Bormagnesium würde dann die Zusammensetzung

	Berechnet	Gefunden
Mg ₉	218.7	90.93 pCt.
B ₂	21.8	9.07 »
	<hr/> 240.5	<hr/> 100.00 pCt.

haben. Ein derartiges Bormagnesium, wie man es, frei von fremder Beimengung, durch starkes Erhitzen eines im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnisse hergestellten innigen Gemenges von Magnesiumpulver mit amorphem Bor bereiten kann, löst sich gleich dem erwähnten Glühproduct vollständig in Chlorwasserstoffsäure auf, damit ekeleregend riechendes, mit grüner Flamme brennendes Gas liefernd.

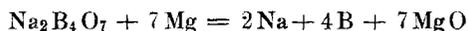
Bereitet man sich dagegen ein Bormagnesium von grösserem Bor-gehalte und behandelt dieses mit Chlorwasserstoffsäure, so bleibt ein grosser Theil des Bors ungelöst und in diesem verschiedenen Verhalten dürfte die Erklärung für Gattermann's Angabe liegen, dass Borsäure sich weniger zur Abscheidung des Bors durch Magnesium eigene, als Borax, welcher, wie sich unten ergeben wird, ein Product von anderer Zusammensetzung liefert.

Es wurde ferner versucht festzustellen, ob das Bor im Stande sei, ausser Bortrioxyd noch eine niedrigere Oxydationsstufe, ein Bormonoxyd, BO, zu bilden. Die Möglichkeit, dass solche durch Erhitzung des Borsäureanhydrids mit beschränktem Magnesiumzusätze nach der Gleichung



entstehe, war wenigstens nicht ausgeschlossen, es bestätigte sich dieselbe jedoch nicht. Denn als ein Gemenge von 70 Gewichtstheilen (1 Mol.) Borsäureanhydrid mit 24 Gewichtstheilen (1 At.) Magnesiumpulver der Erhitzung im Wasserstoffstrom unterworfen wurde, erhielt man eine schwarze, glanzlose, beim Reiben jedoch etwas Glanz annehmende Masse, die zwar stark gesintert, dabei aber so porös war, dass sie auf Wasser schwamm, damit schon in der Kälte Wasserstoff entwickelnd und neben dunkelfarbigem dichtem Bormagnesium leichte, weisse Flocken von borsauerm Magnesium liefernd. Das ausgewaschene Product löste sich in Chlorwasserstoffsäure vollkommen auf und zeigte auch im Uebrigen ganz das Verhalten des unter Anwendung von 3 Atomen Magnesium erhaltenen.

Nachdem solchergestalt das Verhalten des Magnesiums gegen Borsäureanhydrid festgestellt worden war, erschien es nöthig, sich auch über dasjenige Klarheit zu verschaffen, welches Magnesium dem Borax gegenüber äussert. Gemäss dem zu erwartenden, durch die Gleichung



ausgedrückten Reductionsvorgange wendete man auf 202 Gewichtstheile (1 Mol.) geschmolzenen oder besser nur gebrannten, aber unter wiederholtem Zerreiben sorgfältigst entwässerten Borax 168 Gewichtstheile (7 At.) Magnesium an. Beim Erhitzen des feingepulverten innigen Gemenges in einem Probircylinder konnte ausser Dunkelfärbung keine auffallende Erscheinung wahrgenommen worden, nur trat, falls ein Durchschmelzen des Glases stattfand, deutlich die Bildung einer Natriumflamme zu Tage. Erhitzte man aber eine grössere Quantität der Mischung in einem Verbrennungsrohre unter gleichzeitigem Ueberleiten von Wasserstoff rasch und kräftig, so trat eine plötzliche Glüherscheinung und unter Zischen die Bildung von metallischem Natrium auf, welches sich hinter der erhitzten Stelle in

Gestalt eines glänzenden Spiegels ansetzte. Bequemer ist es, die Erhitzung des Gemenges in einem mässig grossen bedeckten Porzellantiegel derart vorzunehmen, dass man sich dabei eines kräftig wirkenden Gasbrenners, z. B. eines Maste'schen Rundbrenners, bedient und erst längere Zeit gelinde erwärmt, dann aber volle Brennerflamme giebt. Nach kurzer Zeit tritt unter Bildung einer blendenden Natriumflamme helles Erglühen auf. Da der Deckel des Tiegels zu zerspringen pflegt, so ersetzt man ihn rasch durch einen anderen, bereits vorgewärmten und erhitzt noch etwa fünf Minuten weiter. Auch der Tiegel erhält in der Regel Risse und kann nicht wieder benutzt werden. Bei Anwendung von gepulvertem Boraxglas ist diese intensive, von Abdestillation von Natrium begleitete Einwirkung nur schwierig zu erreichen, wie sich dieses seiner dichten Beschaffenheit halber überhaupt weit weniger geeignet zeigt, als der gebrannte Borax.

Die so erhaltene Masse ist braunschwarz von Farbe, ganz locker gesintert, leicht zerreiblich, in warmem Zustande pyrophorisch. Sie entwickelt mit kaltem Wasser spärlich, mit siedendem lebhaft, mit Salzsäure stürmisch Wasserstoff, und zwar zeigt auch in diesem Falle das erhaltene Gas den oft beobachteten faden, anekelnden Geruch. Vollkommene Lösung tritt jedoch auch bei Anwendung stärkster Salzsäure nicht ein und hierdurch unterscheidet sich das in Rede stehende Product hauptsächlich von dem aus Borsäure erhaltenen.

Um der geglühten Masse die anhaftenden löslichen Verbindungen zu entziehen, wurde sie in gepulvertem Zustande wiederholt mit Wasser ausgekocht. Sie lieferte dabei eine stark alkalisch reagirende, hauptsächlich metaborsäures Natrium enthaltende Lösung, die beim Kochen oder Abdampfen keine Trübung durch Ausscheidung von borsaurem Magnesium erlitt. Das Gewicht des sorgfältig ausgewaschenen und bei 120° getrockneten Rückstandes betrug 85.22 pCt. von dem der geglühten Masse. Es bildete dieser Rückstand ein fast schwarzes Pulver, welches beim Einstreuen in eine Flamme mit Glanz versprühete und beim starken Erhitzen auf einer Porzellanunterlage aufglühte, ohne indessen seine dunkle Farbe zu verlieren, weil die Oxydation nur eine oberflächliche war. Mit Chlorwasserstoffsäure entwickelte er heftig unangenehm riechendes Wasserstoffgas, welches sich nicht selten von selbst entzündete, wobei die zahlreich entstandenen Schaumblasen unter knatterndem Geräusch ebensoviele gelbgrün gefärbte Flämmchen geben. Ob die Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit dem gasförmigen Borwasserstoff wirklich zukommt, mag einstweilen dahingestellt bleiben, denn es ist denkbar, dass die beobachtete freiwillige Entflammung des Gases ihren Grund in einem Gehalte desselben an Siliciumwasserstoff gehabt hat, zumal sich ja beim Erhitzen magnesiumhaltiger Gemische in Glas- oder Porzellangefässen die Bildung geringfügiger Mengen Siliciummagnesium wohl kaum ganz vermeiden lässt.

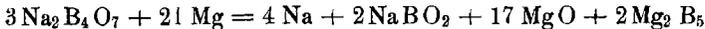
Die Analyse des durch Auskochen mit Wasser erhaltenen Pulvers bot, ebenso wie diejenige der später erhaltenen Borproducte, um deshalb einige Unsicherheit, weil die Bestimmung des Borgehaltes nach den bekannten Methoden von A. Stromeyer und von C. Marignac keine genügend übereinstimmenden Zahlen lieferte. Man ermittelte deshalb:

1. Die Gewichtsabnahme, welche das Gemenge von Borax und Magnesium beim Glühen im Wasserstoffstrom erlitt, und erfuhr so den Betrag des zur Verdampfung gelangten Natriums;

2. die Menge des bei der Auslaugung in Lösung gegangenen metaborsauen Natriums;

3. das Gewicht des ausgewaschenen, bei 120° getrockneten Rückstandes, sowie dessen Magnesiumgehalt.

So gewann man die Unterlagen für eine Rechnung, welche darthat, dass der Reductionsvorgang sich — wenigstens ungefähr — nach der Gleichung



vollzogen haben musste. Hiernach würde das erwähnte Pulver bestanden haben aus

	Berechnet		Gefunden
Mg ₂₁	510.30	57.30	56.82 pCt.
B ₁₀	109.00	12.24	— »
O ₁₇	271.32	30.46	— »
	<u>890.62</u>	<u>100.00</u>	

und das darin enthaltene Bormagnesium wäre, wie folgt zusammengesetzt gewesen:

	Berechnet	Gefunden
Mg ₂	48.6	47.14 pCt.
B ₅	54.5	52.86 »
	<u>103.1</u>	<u>100.00 pCt.</u>

Die Isolirung dieses Bormagnesiums durch Extraction der ihm beigemengten Magnesia war nicht möglich, weil es nicht nur, wie bereits erwähnt, von Chlorwasserstoffsäure, sondern auch von concentrirter Salmiaklösung heftig angegriffen wurde und mit beiden unter Aufschäumen widrig riechendes Wasserstoffgas lieferte. Bei solcher Behandlung gelangte eine dunkelgraubraun gefärbte Substanz in zarter Vertheilung zur Abscheidung, welche, gleich dem amorphen Bor, in hohem Grade geneigt war, beim Auswaschen trübe durchs Filter zu gehen. Auch fiel das Product etwas verschieden aus, je nachdem man die Behandlung mit Salmiaklösung oder mit Salzsäure vorgenommen hatte. Das mit Salmiaklösung erhaltene musste mit einer Lösung von essigsäurem Ammonium und dann mit Alkohol ausgewaschen werden, worauf man es bei 120° trocknen und so vollständig von anhaftendem Wasser befreien konnte. Die Ausbeute betrug

16.25 pCt. vom Gewichte des mit Wasser ausgelaugten Glühproductes und sein Magnesiumgehalt belief sich auf 9.96 pCt. Es bildete ein graubraunes, stark abfärbendes Pulver von dem unten beschriebenen Verhalten des mit Salzsäure dargestellten, war aber reicher an Magnesium als dieses und begann deshalb beim Uebergiessen mit Chlorwasserstoffsäure aufs Neue Wasserstoff zu entwickeln.

Behandelte man dagegen das mit Wasser ausgekochte Glühproduct so lange mit warmer, starker Salzsäure, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkt werden konnte, so erhielt man einen Rückstand, den man zwar nicht mit Wasser, wohl aber mit verdünnter Salzsäure und dann mit Alkohol auswaschen konnte, und dessen Gewicht nach der bei 120° vorgenommenen Trocknung 13.18 pCt. von demjenigen des mit Wasser ausgelaugten Pulvers betrug. Es ist das derselbe Körper, der bereits von L. Gattermann dargestellt und beschrieben worden ist; er ähnelt in seiner Beschaffenheit dem amorphen Bor, doch zeigte er noch immer einen Rückhalt von 4.82 pCt. Magnesium und enthielt ausserdem, was besonders hervorgehoben werden muss, Wasserstoff. Eine erste, vorläufige Bestimmung (a) ergab den Wasserstoffgehalt zu 1,10 pCt., eine zweite, mit mehr Material und mit grosser Sorgfalt ausgeführte (b) zu 0.99 pCt. Letztere, die als die richtigere gelten darf, wurde derart vorgenommen, dass man das Untersuchungsobject mit dem sechzigfachen Gewichte eines Gemenges von 1 Gewichtstheil chromsaurem Kalium und 2 Gewichtstheilen kohlensaurem Natrium, welches vorher durch andauerndes Erhitzen in der Platinschale vollkommen entwässert worden war, in einem warmen Porzellanmörser innig zusammenrieb, den Mörser wiederholt mit dem gleichen Gemisch nachspülte und das Gemenge mit Hilfe eines warmen Trichters in eine mit einem getrockneten Glaswollpfropfen versehene Verbrennungsröhre füllte, in welcher man es unter Durchleiten eines trockenen Luftstromes zunächst noch einmal eine Stunde lang auf 120° und dann, nach Austreibung jeder Spur von Feuchtigkeit, unter Vorlegung eines gewogenen Chlorcalciumrohres allmählich bis zum vollen Glühen erhitzte. Die Verbrennung vollzog sich hierbei zwar deutlich sichtbar, aber ganz ruhig, ohne dass sich mit dem entstehenden Wasser Borsäure verflüchtigte.

Wenn man nun annimmt, dass der gefundene Rückhalt an Magnesium in Gestalt von Bormagnesium, entsprechend 10.22 pCt. Mg_2B_5 vorhanden sei und dieses in Abzug bringt, so würde der hier vorliegende feste Borwasserstoff der Formel B_5H entsprechen, welche verlangt:

	Berechnet		Gefunden		pCt.
			a	b	
B ₅	87.2	98.87	—	—	
H	1.0	1.13	1.22	1.10	»
	88.2	100.00.			

Dass der Wasserstoff wirklich im Bor gebunden und nicht etwa in Gestalt eines Rückhaltes von Wasser vorhanden ist, geht deutlich aus dem ganzen Verhalten der Substanz hervor. Denn es entzündet sich diese schon beim gelinden Erhitzen im Sauerstoffstrom unter heller Lichterscheinung, doch tritt dabei nicht ein blosses Aufglühen, sondern wirkliche Flammenbildung ein, während sich hinter der erhitzten Stelle ein Thaubeschlag von Wasser und eine Ablagerung von Borsäure bildet. Auch beim Erhitzen im Luftstrom erfolgt Verbrennung, nur ist dann die dabei auftretende Lichterscheinung eine minder intensive. Mischt man die Substanz vor der Erhitzung in Sauerstoff mit frisch ausgeglühtem kohlenurem Natrium, so vollzieht sich die Verbrennung ohne Borsäureverflüchtigung und dann lässt sich das Auftreten einer Wasserstoffflamme hinter der erhitzten Stelle mit grosser Deutlichkeit wahrnehmen.

In allen diesen Fällen ist die Oxydation des vorhandenen Bors eine unvollkommene, aber durch Zusatz von chromsaurem Kalium lässt sie sich leicht vervollständigen.

Während das erwähnte Pulver durch Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen wird, kann man es durch Behandlung mit Königswasser oder mit Wasser und Brom leicht in Lösung überführen. Auch von Salpetersäure wird es leicht, ja stürmisch, gelöst und beim Eintragen in Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht oder von noch höherer Concentration entflammt es sich mit blendendem Lichtblitze, nicht selten unter Bildung schöner Wirbelringe von Borsäure. Nimmt man diesen Versuch in einem engen Gefässe, z. B. in einem Kelchglase oder einem Probircylinder, vor, so bedecken sich dessen Wandungen mit einem weissen Beschlage von Borsäure. Mit salpetersauren und chloresauren Salzen liefert der Borwasserstoff Gemische, die beim Erhitzen mit Lebhaftigkeit verpuffen.

Borwasserstoff übt kräftige Reductionswirkung aus; er entfärbt z. B. Uebermangansäure und fällt aus den Lösungen von Gold, Platin, Silber, Quecksilber und Kupfer sogleich die Metalle.

In höherer Temperatur, und zwar schon bei kaum beginnender Glühhitze, zerfällt die Verbindung in ihre Elementarbestandtheile und erleidet demgemäss beim Erhitzen im Wasserstoffstrome eine Gewichtsabnahme. Es wurde diese in genauer Uebereinstimmung mit dem Ergebniss der Analyse zu 0.99 pCt. gefunden. Sonach genügen zur Entwicklung eines Liters Wasserstoffgas 9.05 g des obenerwähnten Pulvers oder 7.98 g des rein gedachten Borwasserstoffs. Diese Rechnung fand ihre experimentelle Bestätigung als 0.1181 g der Verbindung in einem kleinen, mit Kohlensäure gefüllten Rohre aus strengflüssigem Glase, welches mit einer Gasbürette verbunden worden war, der Erhitzung unterworfen wurden. Man erhielt hierbei 13.10 ccm, statt 13.05 ccm, reinen, mit farbloser Flamme brennenden Wasser-

stoff. Eine äusserliche Veränderung der Substanz trat hierbei nicht ein, auch behielt letztere ihr Reductionsvermögen und die Fähigkeit, sich zu entflammen, so dass diese Verhaltungsweisen nicht oder doch nicht allein auf den Wasserstoffgehalt der Verbindung zurückgeführt werden können.

Ausser der festen Wasserstoffverbindung des Bors existirt ferner ein gasförmiger Borwasserstoff, dessen Reindarstellung aber bis jetzt vergeblich angestrebt worden ist, so dass über seine Zusammensetzung und seine Eigenschaften keine Angabe gemacht werden kann. Diese Verbindung ist dem Wasserstoffgas beigemischt, welches sich beim Uebergiessen des aus Borsäure oder Borax erhaltenen Bormagnesiums entwickelt und sie verräth sich durch einen weichlichen und faden, auf die Dauer anwidernden, ja ekelregenden Geruch. Das damit beladene Wasserstoffgas brennt mit grüner Flamme, jedoch ohne Rauchbildung, setzt beim Hindurchleiten durch eine glühende Röhre keinen Spiegel oder sonstigen Belag ab und äussert keine fällende Wirkung auf Blei- und Silberlösungen, wenigstens war die Bräunung, welche eine ammoniakalische Auflösung von salpetersaurem Silber beim längeren Durchleiten des Gases erfuhr, zu geringfügig, als dass man sie dazu hätte in Beziehung bringen können. Diese Eigenschaften behält das Gas auch beim sorgfältigen Waschen mit Wasser oder dem Durchschütteln mit Kalilauge oder endlich dem Erhitzen zum Glühen bei. Die Contraction, welche ein Gemenge des fraglichen Wasserstoffgases mit Luft bei der Verbrennung unter Vermittelung von Palladiumasbest erlitt, entsprach annähernd derjenigen, welche reiner Wasserstoff gegeben haben würde, während sie grösser gewesen sein müsste, wenn irgendwie erhebliche Mengen normalen Borwasserstoffs zugegen gewesen wären. Denn die Verbindung BH_3 , deren Wasserstoffgehalt sich zu 21.58 pCt. berechnet, würde eine Contraction von $2\frac{1}{2}$ Vol. liefern, während die bei der Verbrennung reinen Wasserstoff eintretende nur $1\frac{1}{2}$ Vol. beträgt. Aber wenn es auch bis jetzt nicht gelungen ist, die gasförmige Wasserstoffverbindung des Bors im reinen Zustande darzustellen, so ist doch schon die Kenntniss ihrer Existenz um deshalb wichtig, weil dadurch die Zahl der Hinweise auf die Fähigkeit der Elemente der dritten Gruppe, sich mit Wasserstoff zu vereinigen, einen neuen Zuwachs erfahren hat. Freilich bestehen diese Hinweise, wie sie beim Indium und beim Gallium zu verzeichnen sind, bis jetzt nur in unbestimmten Andeutungen.

2. Aluminium.

Behufs Beschaffung eines für die vorzunehmenden Reductionsversuche geeigneten, völlig schwefelsäurefreien Aluminiumoxyds wurde bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknete Thonerde, wie

sie im Grossen durch Fällung von Alaunlösung mit Soda und gutes Auswaschen erhalten worden war, zerrieben und längere Zeit mit verdünntem Ammoniak in der Wärme digerirt. Es gelang auf solche Weise, das beigemengte basische Sulfat vollkommen zu zersetzen, so dass man nach nochmaligem gründlichen Auswaschen ein schwefelsäurefreies Product erhielt, welches nach andauerndem, starken Glühen 76.88 pCt. eines weissen, sehr zarten und lockeren Aluminiumoxyds lieferte.

Weit weniger brauchbar erwies sich eine Thonerde, wie sie durch Fällung von Alaunlösung mit Ammoniak bei Siedhitze, Auswaschen, Wiederauflösen in Salzsäure und nochmaliges Fällen mit überschüssigem Ammoniak erhalten worden war. Denn es liefert solche Thonerde beim Glühen die bekannten harten, hornartigen Stücke, welche auch beim Mahlen ein Pulver von sehr dichter Beschaffenheit geben.

Es kommt endlich im Handel eine an sich sehr reine Thonerde vor, welche bei der Verarbeitung von Kryolith durch Behandlung der daraus dargestellten Lösung von Natriumaluminat mit Kohlensäure erhalten wird. Diese Thonerde wurde durch oftmaliges Auskochen mit Wasser von allen anhaftenden Salzen befreit und bildete dann nach dem Trocknen, wie auch nach dem Glühen, ein schneeweisses, zartes Pulver, welches sich ebenfalls ziemlich gut, wenn auch nicht so gut wie das ersterwähnte, zur Reduction eignete.

Da Vorversuche gezeigt hatten, dass die Umsetzung zwischen Aluminiumoxyd und Magnesium sich nur dann mit befriedigender Vollkommenheit vollzieht, wenn die Mischung beider sich im Zustande grosser Feinheit befindet, so wurde das trockenbereitete Gemenge hinterher unter Zusatz von Alkohol gemahlen und dann in gelinder Wärme getrocknet. Dabei liess sich allerdings nicht vermeiden, dass ein kleiner, etwa 5 pCt. betragender Theil des Magnesiums sich fest-schmierte, so dass der Magnesiumzusatz um diesen Betrag vermehrt werden musste. Das aus 102 Gewichtstheilen (1 Mol.) Aluminiumoxyd und 72 Gewichtstheilen (3 At.) Magnesium bestehende Gemenge wurde in Porzellanschiffchen gefüllt und hierauf in einer Verbrennungsröhre im Wasserstoffstrome der allmählich gesteigerten Erhitzung unterworfen. Als der Boden des Schiffchens eben schwach zu glühen begann, entwickelte sich plötzlich innerhalb der noch ziemlich kühlen Mischung eine lebhaftere Glüherscheinung, welche rasch durch die ganze Masse lief, während diese selbst unter Schwarzfärbung in wallende Bewegung gerieth und eine so bedeutende Volumenvermehrung erfuhr, dass der Schiffcheninhalt überquoll. Das im Wasserstoffstrome erkaltete Product zeigte pyrophorische Eigenschaft und pflegte sich, namentlich wenn es nicht vollkommen abgekühlt war, an der Luft zu entzünden. Es verbrannte dann bisweilen mit Lebhaftigkeit, sich unter hellem Erglühen in ein weisses Oxyd-

gemenge verwandelnd. Deshalb wurde es nöthig, die Verbrennungsröhre vor dem Herausnehmen des Schiffchens mit trockener Kohlensäure zu füllen, dabei das als Aufbewahrungsgefäss dienende Präparatenglas vor ihre Mündung zu legen und schliesslich durch Neigen der Röhre des Schiffchens in letzteres gleiten zu lassen, wobei es sich entleerte und entfernt werden konnte.

Das Glühproduct zeigte schwarzgraue Farbe und anscheinend vollkommene Homogenität. Brachte man es auf eine glühende Porzellanunterlage, so verglimmte es mit hellem, röthlichem Lichte ohne Funkenbildung, nur beim Einstreuen in eine Flamme zeigten sich einige blitzende Funken, wohl von einem geringen Rückhalt an metallischem Magnesium herrührend. Die Reduction des Aluminiumoxyds ist nämlich niemals eine ganz vollkommene und das Vorhandensein von etwas freiem Magnesium kann deshalb nicht befremden.

In kaltem Wasser vertheilte sich das Pulver mit dunkelgrauer Farbe, begann aber sogleich so lebhaft Wasserstoff zu entwickeln, dass die Flüssigkeit eine Zeit lang in förmliches Moussiren gerieth und schaumig getrübt erschien. Diese Gasentwicklung liess jedoch bald nach, trotzdem dauerte es viele Stunden, bevor das dunkle Pulver sich in ein weisses Oxyd verwandelt hatte. Bei Anwendung von kochendem Wasser trat heftiges Aufschäumen ein und die Entfärbung war bereits in wenigen Minuten erfolgt. Verdünnte Salzsäure bewirkte keine merkbar stärkere Wasserstoffentwicklung als kaltes Wasser, aber das anfänglich dunkel bleibende Pulver setzte sich nur sehr langsam daraus ab, dabei allmählich Hellerfärbung erleidend. Concentrirte Salzsäure bewirkte unter stürmischer Wasserstoffentwicklung ebenfalls zarte Vertheilung, welcher schon nach 5 bis 10 Minuten Entfärbung folgte. Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. bewirkte anfänglich Aufbrausen unter Entwicklung von Wasserstoffgas, doch hörte dieses im nächsten Augenblicke auf. Auch hier entstand zunächst eine dunkelfarbige, sich schwer abklärende Emulsion, die sich jedoch im Verlaufe einer Stunde unter spärlicher Stickoxydentwicklung entfärbte. Wie nicht anders erwartet werden konnte, war dem Pulver ein starkes Reduktionsvermögen eigen, so fällt es z. B., was besonders hervorgehoben werden möge, aus einer Lösung von Kupfersulfat allmählich metallisches Kupfer.

Das ganze Verhalten des in Rede stehenden Reduktionsproductes deutete darauf hin, dass dasselbe kein einheitlicher Körper sei, d. h., selbst das Vorhandensein von etwas freiem Magnesium und andererseits von etwas unreducirter Thonerde vorausgesetzt, nicht blos aus einem Gemenge von metallischem Aluminium und Magnesiumoxyd bestehen könne. Es schien vielmehr, wenn auch untergeordnet, noch ein anderer Körper zugegen zu sein, dem dunklere Farbe und

grösserer Widerstandsfähigkeit gegen Säuren zukommen musste, als dem feinertheilten Aluminium. Das legte die Vermuthung nahe, dass möglicherweise eine niedrigere Oxydationsstufe des Aluminiums, ein Aluminiummonoxyd, existire, wie ja auch das Gallium und vielleicht selbst das Indium sich in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden.

Um hierüber Klarheit zu erlangen, wurde das Aluminiumoxyd der Einwirkung einer zu seiner vollkommenen Reduction unzulänglichen Menge Magnesium ausgesetzt. Gemäss der Gleichung:



stellte man ein inniges Gemenge von 102 Gewichtstheilen (1 Mol.) Aluminiumoxyd und 24 Gewichtstheilen (1 At.) Magnesium dar und unterwarf dasselbe unter den oben geschilderten Verhältnissen der Erhitzung im Wasserstoffstrom. Auch hierbei trat, anscheinend bei etwas höherer Temperatur als dort, eine sich rasch durch die ganze Masse fortpflanzende Glüherscheinung, sowie ein beträchtliches Aufquellen ein und das Gemenge ging in eine lockere Masse über, die nicht grauschwarz, sondern bedeutend dunkler, nahezu schwarz gefärbt erschien. Diese intensivere, etwas in's Braune ziehende Färbung war sehr auffallend; denn angenommen, es wäre, dem Magnesiumzuschlag entsprechend, nur ein Drittel der Thonerde zur Reduction, und zwar zur Reduction zu Aluminium, gelangt, so hätten die anderen beiden Drittel ein weisses Verdünnungsmittel bilden müssen und man hätte höchstens ein hellgrau gefärbtes, keinesfalls aber ein tief braunschwarzes Product erhalten können. Für die Richtigkeit dieser Annahme sprach auch der Ausfall eines Versuches, bei welchem jene zwei Drittel Aluminiumoxyd durch das gleiche Gewicht indifferenten Magnesiumoxyds ersetzt wurden. Ein Gemenge von 34 Gewichtstheilen ($\frac{1}{3}$ Mol.) Aluminiumoxyd, 68 Gewichtstheilen ($= 34.2 = \frac{2}{3}$ Mol. $\text{Al}_2 \text{O}_3$) Magnesia und 24 Gewichtstheilen (1 At.) Magnesium zeigte beim Erhitzen zwar ebenfalls Erglügen, aber man erhielt eine graue, ziemlich hellfarbige Masse, welche ihrem ganzen Verhalten nach das Aluminium der Hauptsache nach als Metall enthielt und deshalb auch mit Wasser und Säuren stürmisch Wasserstoff entwickelte.

Anders verhielt sich das erwähnte braunschwarze Pulver. Obwohl beim Erhitzen an der Luft ebenfalls verglühend, ja sogar in gewissem Grade pyrophorisch, vertheilte es sich in kaltem Wasser dauernd mit der ihm eignen dunklen Farbe und begann damit allmählich, aber träge, Wasserstoff zu entwickeln. Auch ging diese Gasentwicklung bald zu Ende und erst nach halbtägigem Verweilen in der Flüssigkeit trat Hellerfärbung des Pulvers ein. Nur mit kochendem Wasser gab dieses eine lebhaftere Wasserstoffentwicklung und die

Entfärbung erfolgte dann schon innerhalb 5 Minuten. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure bewirkte unter sehr schwacher Gasentwicklung emulsionsartige Vertheilung des Pulvers zur dunkelbraunen, sich langsam entfärbenden, trüben Flüssigkeit, auch concentrirte Salzsäure war von mässiger Wirkung und hatte ebenfalls die erwähnte emulsionsartige Vertheilung zu einer sich sehr langsam abklärenden, im Verlauf von etwa einer Stunde Bleichung erfahrenden Flüssigkeit zur Folge. Kräftiger wirkten Salpetersäure und Königswasser, die das Pulver in der Wärme sofort, aber auch in der Kälte schon ziemlich rasch unter freiwilliger Erhitzung und Entwicklung von Stickoxyd auflösten. Beim gelinden Erhitzen im Chlorstrom und ebenso auch in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas gerieth die Substanz in's Glühen und lieferte in beiden Fällen hellfarbige, noch nicht genauer untersuchte Producte. Bemerkenswerth ist endlich, dass das schwarze Pulver verhältnissmässig langsam auf die Lösung neutraler Kupferoxydsalze einwirkte, daraus aber nicht Metall, sondern gelbes Kupferoxydul ausfällte.

Es konnte keinem Zweifel unterliegen, dass das durch Erhitzen von 1 Mol. Aluminiumoxyd mit 1 Atom Magnesium entstandene braunschwarz gefärbte Pulver das Aluminium grösstentheils als Monoxyd enthalte. Natürlich war diesem das gleichzeitig entstandene Magnesiumoxyd beigemischt, aber ausserdem enthielt es auch noch einen dritten Körper, welcher sich unter dem Mikroskop als aus klaren, durchsichtigen homogenen Stückchen bestehend darstellte und welcher, da er sich als aus Aluminium- und Magnesiumoxyd bestehend erwies und durch Chlorwasserstoffsäure keinen Angriff erlitt, nichts Anderes als ein künstlicher Spinell sein konnte. Auch etwas freie, unveränderte Thonerde war vorhanden, welche dem bewaffneten Auge in Gestalt eigenartig angenagter Partikel erschien. Demgemäss zerfiel das erwähnte Pulver beim Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwicklung in einen löslichen und einen unlöslichen Theil. Der lösliche enthielt das aus dem Aluminiummonoxyd hervorgegangene Aluminiumchlorid und das der im freien Zustande vorhanden gewesenen Magnesia entsprechende Magnesiumchlorid; der unlösliche Theil war ein Gemenge von Magnesiumspinell und etwas freier Thonerde.

Um das Verhältniss kennen zu lernen, nach welchem diese Bestandtheile in der Substanz vertheilt waren, wurde diese der Analyse unterworfen. Magnesium und Aluminium wurden im löslichen wie im unlöslichen Theil nach den bekannten Methoden bestimmt, ausserdem aber die Sauerstoffmenge ermittelt, welche das Pulver aufnimmt, wenn man es durch gelindes Erhitzen im Platintiegel an der Luft verglimmen lässt. Die Oxydation des Monoxyds zu Thonerde ist in solchem Falle eine vollkommene, denn beim nochmaligen Glühen nach vorheriger Behandlung mit Salpetersäure tritt keine Gewichtszunahme ein.

Aus den bei der Analyse erhaltenen Daten berechnete sich folgende Zusammensetzung:

AlO	42.83	} löslich in Salzsäure.
MgO	21.27	
Al ₂ O ₃	27.50	} unlöslich in Salzsäure.
MgO	7.56	
	<hr/> 99.16	

Hiernach bestand das Glühproduct aus:

Aluminiummonoxyd (AlO)	42.83	} löslich in Salzsäure.
Magnesiumoxyd (MgO)	21.27	
Magnesiumspinell (MgAl ₂ O ₄)	26.71	} unlöslich in Salzsäure.
Aluminiumoxyd (Al ₂ O ₃)	8.35	
	<hr/> 99.16	

Alle Bemühungen, das Aluminiummonoxyd in reinem Zustande darzustellen, waren fruchtlos und auch der Versuch, die Thonerde durch starkes Erhitzen eines Gemenges von 1 Mol. derselben mit 1 Atom feinsten Aluminiumfeile zu reducirn, ergab negatives Resultat, da beide nicht auf einander wirkten. Die meiste Widerstandsfähigkeit zeigte das mit Magnesium erhaltene schwarze Glühproduct noch einem Gemisch von Essigsäure und Alkohol gegenüber und durch dieses liess sich auch die beigemengte Magnesia mit ziemlicher Vollkommenheit ausziehen. Als man aber das verbliebene, nur noch mit Magnesiumspinell gemengte Monoxyd mit Alkohol und dann mit Aether auszuwaschen und es schliesslich zu trocknen versuchte, erlitt es eine so sichtliche Oxydation, dass eine derartige Behandlung ziemlich zwecklos erscheinen musste.

Dagegen gelang es P. Mann, die beiden Bestandtheile des in Salzsäure unlöslichen Theils, Magnesiumspinell und Thonerde, durch wiederholtes Aufschwenken in einer Lösung von borwolframsaurem Cadmium von 3,2 specif. Gewicht mechanisch zu sondern. Die Thonerde erhielt sich in der schweren Flüssigkeit bis zu gewissem Grade schwebend und liess sich ziemlich gut entfernen, während der dichtere Magnesiumspinell zu Boden sank. Derselbe erschien unter dem Mikroskop in Gestalt klarer, bräunlich gefärbter Körnchen, an denen sich Krystallisation nicht wahrnehmen liess. Zwischen diesen lagen vereinzelt doppelbrechende Partikel von lebhaft blauer Farbe. Die Analyse ergab einen Magnesiagehalt von 27.26 pCt., während derjenige des Spinells 28.31 pCt beträgt.

Es muss hier an eine Arbeit von Alfred Stelzner und Hans Schulze¹⁾ über die Umwandlung der Destillationsgefässe der Zink-

¹⁾ Alfred Stelzner und Hans Schulze, Jahrb. f. Mineralogie 1881, 1, 120.

öfen in Zinkspinell und Tridymit erinnert werden, wie sich solche bei der Begegnung des nach aussen diffundirenden Zinkdampfes mit dem nach innen wandernden Sauerstoff der Feuergase innerhalb der Muffelwandungen vollzieht, jederzeit begleitet von dem Eintritt einer höchst auffallenden violblauen Färbung der solcher Umwandlung unterliegenden Chamotte-masse.

Der sich hierbei vollziehende Vorgang lässt sich mit demjenigen, nach welchem die Einwirkung des Magnesiums auf Thonerde verläuft nicht in Parallele stellen, schon deshalb nicht, weil Zink dem Aluminiumoxyd gegenüber wirkungslos ist. Denn als ein Gemenge von 102 Gewichtstheilen (1 Mol.) Thonerde und 65 Gewichtstheilen (1 Atom) Zink, letzteres in Form von Zinkstaub, im Wasserstoffstrom erhitzt wurde, trat keine Reduction ein, sondern das Zink destillirte einfach ab. Im gedachten Fall ist es also einzig das durch die Verbrennung des Zinkdampfes entstandene Zinkoxyd, welches in hoher Temperatur die Umwandlung des kieselsauren Aluminiums in ein Gemenge von Zinkspinell und Tridymit herbeiführt. Und doch will es scheinen, als ob sich auch hier die Bildung von Aluminiummonoxyd oder einer Verbindung, vielleicht eines Silicates, desselben in untergeordnetem Grade vollzöge und dass diese Oxydationsstufe es sei, welche die räthselhafte, jeder gebrauchten Zinkmuffel eigene Blaufärbung der Muffelmasse verursache. Hat es doch den vorgenannten Autoren trotz aller Mühe nicht gelingen wollen, den Grund dieser Blaufärbung aufzuklären; nur soviel haben sie festgestellt, dass die blaufärbende Beimengung ein oxydabler Körper sein muss, und das vermöchte die ausgesprochene Annahme nur zu unterstützen. Es bleibt dann aber auch nicht ausgeschlossen, dass die Blaufärbung des Sapphirs durch einen Gehalt desselben an Aluminiummonoxyd verursacht wird, wie ferner die Bildungsweise und das Verhalten des Ultramarins es mindestens denkbar erscheinen lassen, dass in demselben eine Verbindung dieser niedrigeren Oxydationsstufe des Aluminiums oder des ihr entsprechenden Sulfürs vorliegt.

Es fragt sich nun, ob es statthaft ist, die Verbindung AlO als das isolirte, einwerthig fungirende Radical der oxydischen Aluminiumverbindungen anzusehen? Dann würde der Thonerde die Structurformel $\begin{matrix} \text{AlO} \\ \text{AlO} \end{matrix} > \text{O}''$ zukommen, der Diaspor würde die normale Hydroxylverbindung, $\text{AlO} \cdot \text{OH}$, der Spinell die dieser entsprechende Magnesiumverbindung, $\begin{matrix} \text{AlO} \\ \text{AlO} \end{matrix} > \text{Mg}''$, sein. In den Kreisen der Mineralogen hat die Ansicht, dass sich die Constitution gewisser natürlicher Aluminiumverbindungen am besten durch die Annahme der Atomgruppe

AlO in denselben deuten lasse, längst Platz gegriffen¹⁾, andererseits aber weist die Zusammensetzung der normalen Aluminiumsalze denn doch ganz entschieden auf die dreiwertige Function der darin enthaltenen Aluminiumatome hin.

3. Scandium (fehlt).

4. Yttrium.

Beim Erhitzen von 1 g eines Gemenges von 227 Gewichtstheilen (1 Mol.) reinsten Yttriumoxyds mit 72 Gewichtstheilen (3 At.) Magnesium im einseitig geschlossenen Glasrohr trat, wenn man volle Brennerhitze gab, eine vollkommen ruhig und gefahrlos verlaufende Reduction ein, verbunden mit schwacher, sich allmählich fortpflanzender Glüherscheinung und Schwärzung der Masse. Das Product zeigte keine Sinterung, sondern feinpulverige Beschaffenheit bei nahezu schwarzer Farbe; auf einer Porzellanunterlage erhitzt, verglimmte es unter starker Lichtentwicklung, aber ohne Funkensprühen, mit kaltem Wasser entwickelte es deutlich, mit kochendem lebhaft, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure stürmisch übelriechendes Wasserstoffgas.

5. Lanthan.

Das angewendete Lanthanoxyd war nahezu didymfrei und besass demgemäss völlig weisse Farbe. Man führte es zunächst in Nitrat über und zersetzte dieses sodann durch starkes Glühen; nur auf solche Weise gelang es, ein kohlenstofffreies Präparat zu erhalten.

Ein Gemenge von 325 Gewichtstheilen (1 Mol.) Lanthanoxyd und 73 Gewichtstheilen (3 At.) Magnesium zeigte beim Erhitzen im Glasrohr eine sich freiwillig durch die Masse fortpflanzende Glüherscheinung, die anfangs schwach, dann ziemlich lebhaft auftrat, aber doch ziemlich ruhig verlief. Mit derselben war Eintritt von Schwärzung verbunden. Die erhaltene schwarze, abfärbende Masse, ein Gemenge vom metallischem Lanthan und Magnesiumoxyd, war schwach gesintert und ziemlich oxydabel. Schon bei mässigem Erhitzen an der Luft entzündete sie sich und verglimmte zu weissem Oxyd. Mit kaltem Wasser lieferte sie schwache, mit kochendem stürmische Wasserstoffentwicklung, während das Lanthan in weisses Hydroxyd überging. Mit grosser Heftigkeit wirkte Chlorwasserstoffsäure darauf ein und es vermochte diese sogar die Entzündung einzelner Partikel herbeizuführen.

6. Ytterbium (fehlt).

¹⁾ Vergl. P. Groth, Tabellarische Uebersicht der Mineralien, Braunschweig 1882, S. 7.

B. Nebengruppe.

1. Gallium.

Das verwendete Galliumoxyd war durch Glühen von salpetersaurem Gallium erhalten worden. 188 Gewichtstheile (1 Mol.) desselben wurden mit 72 Gewichtstheilen (3 At.) Magnesium auf das Innigste gemischt, doch konnte bei der Kostbarkeit des Materials die angewendete Substanzmenge nur eine geringfügige sein. Ungefähr 0.1 g des Gemenges wurden im einseitig geschlossenen Glasrohre erst gelinde, dann stärker erhitzt. Beim beginnenden Glühen trat zischendes Geräusch, schwache Feuererscheinung und Fortschleudern der Masse ein. Das Rohr zeigte sich innerlich dunkel beschlagen, auch der darin verbliebene Rest seines Inhaltes besass dunkle, fast schwarze Farbe, liess aber weder Metallglanz noch das Vorhandensein regulinischer Metallpartikel erkennen. Jedenfalls würde, wenn man mit einer grösseren Menge hätte arbeiten können, die Reaction eine heftige gewesen sein.

2. Indium.

275 Gewichtstheile (1 Mol.) Indiumoxyd, dargestellt durch Glühen des Nitrats, und 72 Gewichtstheile (3 At.) Magnesium wurden innig zusammengerieben und 0.25 g des Gemenges im einseitig geschlossenen Glasrohre vorsichtig erhitzt. Noch vor Beginn des sichtbaren Glühens trat eine heftige, von lautem, zischendem Geräusch, nicht aber von eigentlichem Knall begleitete Verpuffung ein und unter Feuererscheinung erfolgte schussartiges Herausschleudern der Masse und Zertrümmerung des Glasrohres. Die innere Wandung der Glasrohrstücke zeigte einen ziemlich starken dunkelgrauen Beschlag, der sich unter mässig starker Wasserstoffentwicklung in Salzsäure löste. Regulinisches Indium konnte, auch mit Hilfe der Loupe, nicht an demselben wahrgenommen werden.

Frühere Untersuchungen hatten deutliche Hinweise auf die Existenz eines Indiummonoxydes ergeben;¹⁾ durch Erhitzung von 1 Mol. Indiumoxyd mit nur 1 Atom Magnesium liess sich ein solches jedoch nicht darstellen. Die Reaction war zwar abgeschwächt, aber noch immer kräftig und von Feuererscheinung und Rauchbildung begleitet. Das graugefärbte Product besass keine einheitliche Beschaffenheit, sondern war, wie sich deutlich erkennen liess, ein Gemenge von Oxyd und feinzertheiltem Metall.

3. Thallium.

Zur Anwendung gelangte ein Gemenge von 456 Gewichtstheilen (1 Mol.) Thalliumoxyd und 72 Gewichtstheilen (3 At.) Magnesium.

¹⁾ Journal für prakt. Chemie, 102, 283.

Von demselben wurden 0.23 g in gewöhnlicher Weise im einseitig geschlossenen Glasrohr der langsam gesteigerten Erhitzung unterworfen. Hierbei konnte man deutlich den Uebergang des Thalliumoxyds in Thalliumoxydul beobachten, ohne dass Reduction eingetreten wäre.

Als man die nämliche Mischung plötzlich der vollen Hitze der Brennerflamme aussetzte, trat ein schwaches Krachen ein, man beobachtete das blitzartige Verbrennen einzelner Magnesiumpartikelchen in der entstehenden Sauerstoffatmosphäre, aber keine durchgreifende, einheitliche Reaction. Trotzdem war bis zu gewissem Grade Reduction erfolgt, denn das Glasrohr zeigte sich innerlich theils mit Tropfen von geschmolzenem Thallium, theils mit solchen von gelbem Thalliumoxydul bedeckt. Im Allgemeinen ging das Ergebniss jedoch dahin, dass das Thalliumoxyd bereits unterhalb der Temperatur, bei welcher das Magnesium einzuwirken vermag, in freien Sauerstoff und Thalliumoxydul zerfällt, letzteres aber, wenigstens bei den hier in Anwendung gekommenen Hitzgraden, keine oder doch nur eine unvollkommene Reduction erleidet.

Im Hinblick auf die Aehnlichkeit, welche das Thallium in mancher Hinsicht mit den Alkalimetallen zeigt, konnte es nicht ohne Interesse sein, die Einwirkung des Magnesiums auf kohlen-saures Thalliumoxydul festzustellen. Es wurde deshalb ein Gemenge von 468 Gewichtstheilen (1 Mol.) kohlen-saurem Thallium und 72 Gewichtstheilen (3 At.) Magnesium hergestellt und 1 g desselben im einseitig geschlossenen Glasrohr höchst vorsichtig, mit einer ganz kleinen Gasflamme erhitzt. Dabei trat nach Kurzem eine sehr heftige, von Flammen- und Raumbildung begleitete Reaction ein, ein Theil der Mischung wurde schussartig aus der Rohrmündung herausgeschleudert, das Rohr selbst zertrümmert und namentlich in der Längsrichtung gewaltsam aufgerissen. In dem Reste des Rohrinhaltes war regulinisches Thallium nicht zu bemerken; er bildete eine graue Masse, wie auch die Innenwandung des Rohres grau beschlagen war. Während also die Hitze eines Gasbrenners nicht zu genügen scheint, die Reduction des Thalliumoxyduls durch Magnesium herbeizuführen, erfolgt diejenige des kohlen-sauren Thalliums ausserordentlich leicht und schon bei geringer Wärmesteigerung, vielleicht unter Mitwirkung der bei der Reduction der Kohlensäure sich entwickelnden Reactionswärme.

Im Nachstehenden möge nun eine Zusammenstellung der wesentlichsten Ergebnisse, welche die Versuche über die reducirende Einwirkung des Magnesiums auf die Oxyde der Elemente der dritten Gruppe geliefert haben, folgen:

Hauptgruppe.

Oxyde R_2O_3 .

B 10.90. Borsäureanhydrid, wie Borax, werden beim Erhitzen mit Magnesium mit Leichtigkeit, letzterer unter Feuererscheinung und Natriumverdampfung, reducirt, doch ist das Product niemals Bor, sondern Bormagnesium von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenem Verhalten gegen Säuren. Chlorwasserstoffsäure entwickelt mit Bormagnesium borhaltiges Wasserstoffgas, es entweder gänzlich oder unter Hinterlassung eines Rückstandes lösend, welcher letztere eine feste Verbindung des Bors mit dem Wasserstoff ist. Gemäss dem sauren Charakter des Bors ist die Reduction stets von der Bildung borsauren Salzes begleitet. Ein Monoxyd des Bors scheint nicht zu existiren.

Al 27.04. Aluminiumoxyd giebt beim Erhitzen mit Magnesium unter Aufglühen und Volumenvermehrung ein dunkelfarbiges Pulver, welches je nach der Menge des angewendeten Reduktionsmittels das Aluminium entweder als feinertheiltes Metall, oder in Gestalt einer bisher unbekannt gewesenen Oxydationsstufe, eines Monoxydes, enthält. Die Bildung der letzteren ist gemäss dem sauren Charakter des Aluminiums jederzeit begleitet von derjenigen von Magnesiumspinell.

Sc 43.97. Fehlt.

Nebengruppe.

Oxyde R_2O_3 .

Hauptgruppe.

Nebengruppe.

—
 Y 88.90. Ruhig verlaufende, mit schwacher Glüherscheinung und Schwärzung der Masse verbundene, anscheinend vollkommene Reduction.

Ga 69.90. Von zischendem Geräusch und theilweisem Fortschleudern der Masse begleitete Reduction.

—
 Jn 113.60. Heftig verlaufende, von Zischen und Feuererscheinung, sowie von schussartigem Fortschleudern der Masse und Zertrümmerung des Glasrohres begleitete Verpuffung. Durch Anwendung eines beschränkten Magnesiumzusatzes lässt sich die Bildung einer niedrigeren Oxydationsstufe nicht herbeiführen.

—
 La 138.00. Von ziemlich lebhafter Glüherscheinung begleitete, sonst aber ruhig verlaufende, anscheinend vollkommene Reduction.

Yb 172.60. Fehlt.

—
 Tl 203.70. Zerfall des Thalliumoxyds in Oxydul und Sauerstoff noch unterhalb der zum Eintritt der Reduction erforderlichen Temperatur. Das gebildete Thalliumoxydul erleidet keine oder doch nur unvollkommene Reduction durch Magnesium, dagegen vermag dieses die Reduction des kohlen-sauren Thalliums sehr leicht unter Explosion zu bewirken.

Die Intensität, mit welcher Magnesium auf die Oxyde der Elemente der Hauptgruppe einwirkt, zeigt mit dem Anwachsen des Atomgewichtes eine, wenn auch nur geringe, Steigerung. Beim Bor tritt

Die reducirende Wirkung des Magnesiums auf die Oxyde der Elemente der Nebengruppe ist eine sehr heftige und steigert sich mit dem Atomgewichte. Die Ausnahme, welche das Thallium

Hauptgruppe.

die Neigung, sich mit Magnesium, beziehentlich Wasserstoff, zu verbinden, unverkennbar zu Tage, ausserdem verräth sich dessen saurer Charakter durch die gleichzeitige Bildung von borsauerm Salz. Ebenso ist die Reduction des Aluminiumoxydes, die bei Magnesiummangel nur bis zur Bildung einer niedrigeren Oxydationsstufe vorschreitet, von der Entstehung eines Aluminates begleitet.

Nebengruppe.

macht, darf als eine nur scheinbare, in dem vorzeitigen Zerfall des Thalliumoxyds begründete angesehen werden.

Freiberg (Sachsen), den 7. März 1890.

Laboratorium der Kgl. Bergakademie.

114. R. Abegg: Ueber Amidochrysen.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Labor. No. DCCLXXXV.]

(Eingegangen am 13. März.)

Die Kenntniss des Chrysens und seiner bisher bekannten Derivate verdanken wir hauptsächlich den Arbeiten Liebermann's, Schmidt's und Graebe's.

Eine Lücke in der Reihe dieser Derivate bildet der Mangel jeder Amidoverbindung, was um so auffallender erscheint, als mehrere Nitroverbindungen bekannt sind.

Es lag nun nahe, durch Anwendung von Reductionsmitteln zu versuchen, aus den Nitroverbindungen die fehlenden Amidoderivate darzustellen.

Ich ging vom Mononitrochrysen $C_{18}H_{11}NO_2$ aus, das ich nach E. Schmidt¹⁾ darstellte, jedoch nicht aus Benzol oder Eisessig umkrystallisirte, worin es sehr wenig löslich, sondern aus Nitrobenzol, von dem es in der Hitze sehr reichlich aufgenommen und beim Erkalten zum grössten Theil in schönen chromrothen Krystallen vom Schmelzpunkt 205° ausgeschieden wird.

Versuche, das Nitrochrysen mit Zinn und Salzsäure, Zink und Essigsäure oder Salzsäure zu reduciren, führten zu keinem Resultat. Mit Zinnchlorür und Salzsäure im geschlossenen Rohr erhitzt, resul-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 9, 281.