

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

[Vierte Abhandlung.]

(Eingegangen am 11. August.)

IV. Gruppe.

	A.		B.
C	11.97		—
Si	28.30		—
Ti	48.00		—
	—	Ge	72.32
Zr	90.40		—
	—	Sn	118.80
Ce	139.90		—
	—	Pb	206.40
Th	232.00		—

Ausser ihren gesättigten Sauerstoffverbindungen, welche Dioxide von mehr oder minder saurem Charakter sind, weisen die vierwerthigen Elemente der Mehrzahl nach auch noch niedrigere Oxydationsstufen auf, welche man in gewissen Fällen als zweiwerthig fungirende Radicale betrachten kann. Es erschien deshalb wünschenswerth, nicht allein die Totalreduction der hier in Frage stehenden gesättigten Oxyde durch Magnesium anzustreben, sondern auch zu ermitteln, ob und in welchem Grade sich durch beschränkten Magnesiumzusatz eine nur theilweise Sauerstoffentziehung und damit die Abscheidung jener niedrigeren Oxyde erreichen lasse. Ferner galt es festzustellen, inwieweit die vierwerthigen Elemente Neigung zeigen, sich mit dem Magnesium selbst zu verbinden, weil eine solche Neigung in gewissem Zusammenhange mit ihrer Fähigkeit, Wasserstoffverbindungen zu bilden, zu stehen scheint.

A. Hauptgruppe.

1. Kohlenstoff.

Dass ein an der Luft entzündetes Magnesiumband in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas weiter zu brennen vermag, ist eine bekannte, meines Wissens zuerst von Fr. Kessler¹⁾ beobachtete Thatsache, über welche auch Parkinson²⁾ und Cretier³⁾ berichtet haben. Um den hierbei zur Abscheidung gelangenden, mit Magnesia gemengten Kohlenstoff besser sichtbar zu machen, empfiehlt Kessler

¹⁾ Fr. Kessler, diese Berichte II, 369.

²⁾ Parkinson, Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie II, 1, 426.

³⁾ Cretier, ebend.

die Anwendung von etwas verdünnter Salpetersäure, während V. Wartha¹⁾ die Menge des Verbrennungsproductes durch plötzliches Zuführen eines starken Strahles von Kohlensäuregas aus einem umgekehrten Syphon zu erhöhen und dasselbe dadurch augenfälliger zu machen sucht. K. Heumann²⁾ bezeichnet die beim Verbrennen von Magnesium im Kohlensäuregas eintretende Kohlenstoffabscheidung als eine äusserst minimale und in der That wird die Geringfügigkeit derselben Jedem auffallen, der den gedachten Versuch vornimmt. Es geschieht das am besten derart, dass man sich nicht eines gestreckten Magnesiumbandes bedient, sondern dieses vorher zu einer Spirale aufwindet, welche man an einem zum Haken umgebogenen Glasstabe befestigt, in senkrechter Lage an ihrem unteren Ende an einer Flamme entzündet und nun behend in einen mit Kohlensäuregas gefüllten Glasballon einsenkt. Die Spirale brennt dann zwar noch immer mit hellem Lichte, aber in etwas veränderter Weise weiter; unter gelindem Krachen werden brennende Magnesiumpartikel im Gefässe umher- und wohl auch gegen dessen Wände geschleudert, während sich dieses mit weissem Rauche erfüllt, der grössere Theil des Verbrennungsproductes aber als mehr oder minder graugefärbte Magnesia zu Boden fällt. Der Kohlenstoffgehalt dieser letzteren ist im Vergleich mit der Menge des verbrauchten Magnesiums ein so geringer, dass von einer nennenswerthen Reduction der Kohlensäure zu Kohle kaum die Rede sein kann, vielmehr schreitet die Reduction in der Hauptsache nur bis zur Bildung von Kohlenoxyd vor, welches sich denn auch mit Hülfe der von mir angegebenen Reaction³⁾ in grosser Menge im Gasinhalte des Ballons nachweisen lässt. Man darf annehmen, dass die Kohlensäure unter dem Einfluss der bei der Verbrennung des Magnesiums entwickelten Wärme Dissociation in Kohlenoxyd und Sauerstoff erleidet und dass sich dabei dem Gase sogar bis zu gewissem Grade, wenn auch ganz vorübergehend, Magnesiumdampf beimengt, welcher nun mit explosionsartiger Heftigkeit zum Abbrennen gelangt. Auf solche Weise findet das beobachtete gewaltsame Umherschleudern des Magnesiums und seines Verbrennungsproductes leicht Erklärung.

Unterwirft man zusammengerolltes Magnesiumband, welches in ein strengflüssiges Glasrohr eingeschoben worden ist, in einem Strome von Kohlensäuregas der Erhitzung, so tritt zunächst keine Entzündung desselben ein, wohl aber nimmt seine erst glatte Oberfläche rauhe, runzelige Beschaffenheit an und bedeckt sich in Folge von Kohlenstoffausscheidung und Bildung von Kohlenstoffmagnesium mit einem

¹⁾ V. Wartha, diese Berichte IV, 94.

²⁾ K. Heumann, Anleitung zum Experimentiren, Braunschweig 1876, S. 393.

³⁾ Zeitschr. für anal. Chemie 1889, S. 275.

grauschwarzen Ueberzuge. Gleichzeitig mischt sich dem Kohlensäuregase Kohlenoxyd bei. So behandeltes Magnesium entwickelt mit Chlorwasserstoffsäure überriechendes, kohlehaltiges Wasserstoffgas und hinterlässt als Rückstand geringe Mengen amorphen Kohlenstoffes.

Steigert man die Hitze bis zum vollen Rothglühen, so bricht das Magnesium in Flammen aus und verbrennt mit intensivem Lichte zu einem Gemenge von Magnesia und Kohle. Magnesiumdraht, in Bündelform in eine Verbrennungsröhre eingeschoben, kann im Kohlensäurestrom selbst bis zum Hellrothglühen erhitzt werden, ohne dass er sich entzündet. Der Draht verliert jedoch sein glattes, glänzendes Aeusseres, er wird dunkelfarbig, grau und glanzlos und erhält eine runzelige Oberfläche in Folge der Bildung von Kohlenstoffmagnesium. 0.8116 g Magnesiumdraht nahmen bei halbstündigem Glühen im Kohlensäurestrom unter besagter Veränderung 0.0656 g = 8.08 pCt. an Gewicht zu. Solcher Draht zeigte beim Zerschneiden einen glänzenden Kern von unverändertem Magnesium; mit verdünnter Salzsäure entwickelte er lebhaft kohliges Wasserstoffgas, hinterliess aber dabei nur eine geringe Menge Kohle.

Ungleich leichter vollzieht sich die Einwirkung des Magnesiums auf Kohlensäure, wenn man dasselbe in Pulverform anwendet. Schon beim ganz gelinden, weitaus nicht bis zum Glühen reichenden Erhitzen bilden sich geringe Mengen von Kohlenoxydgas, diese erfahren eine reichliche Zunahme mit der Steigerung der Temperatur bis zum schwachen Glühen und gleichzeitig erleidet auch das Magnesium an der Oberfläche erst Braun- dann Dunkelfärbung; sowie aber Rothglühhitze erreicht ist, tritt Verbrennung desselben mit ruhigem, blendendem Lichte ein und wenn der Kohlensäurestrom nicht ein sehr lebhafter ist, wird er so vollkommen aufgebraucht, dass eine vorgelegte Sperrflüssigkeit im Nu in's Rohr zurücksteigt. Trotzdem macht sich auch bei dieser intensiven Reaction, deren wesentliches Product ein schwarzes Gemenge von Kohlenstoff und Magnesia ist, die Entstehung von Kohlenoxyd bemerkbar, doch ist sie anscheinend eine secundäre, verursacht durch die Einwirkung der nachströmenden Kohlensäure auf den freigewordenen, in hoher Temperatur befindlichen Kohlenstoff, der denn auch an der Oberfläche wieder verschwindet, eine Schicht rein weisser Magnesia zurücklassend, die den der Hauptmenge nach kohlschwarz bleibenden Schiffcheninhalt als dünner Hauch bedeckt.

Dass Magnesium auch die Reduction kohlenaurer Salze mit Lebhaftigkeit unter Kohlenstoffabscheidung zu bewirken vermag, ist bezüglich des kohlenauren Natriums bereits von Phipson¹⁾ beobachtet, im Uebrigen aber von mir²⁾ des Näheren dargethan worden.

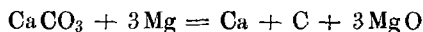
1) Phipson, Chem. News 9, 219.

2) Diese Berichte XXIII, 46.

Dort waren es jedoch die Carbonate der durch Verdampfbarkeit ausgezeichneten Alkalimetalle gewesen, welche man der Reduction unterworfen hatte, und es hatten diese Metalle dabei unter dem Einfluss der Reactionswärme eine in manchen Fällen geradezu vehemente Vergasung erlitten. Auch ist damals schon, insbesondere beim Kalium, nachgewiesen worden, dass bei Anwendung einer zur vollkommenen Sauerstoffentziehung unzureichenden Menge Magnesium neben Metall Kohlenoxyd gebildet wird.

Die Metalle der alkalischen Erden bilden nicht allein Carbonate von ausreichender Beständigkeit, sondern sie neigen auch, soweit das überhaupt bekannt ist, verhältnissmässig wenig zur Verdampfung. Eine Ausnahme in letzterer Hinsicht macht vielleicht das Strontium, welches, wie man bei der Reduction seines Hydroxydes durch Magnesium beobachten kann, in hoher Temperatur namhafte, ja gänzliche Verflüchtigung zu erleiden vermag, während solche beim Calcium in weit geringerem Grade wahrgenommen wird. Aus diesem Grunde erschien es angemessen, zunächst das Verhalten des kohlensauren Calciums dem Magnesium gegenüber festzustellen und man bediente sich hierbei eines vollkommen reinen, durch Fällung von Chlorcalciumlösung mit kohlensaurem Ammonium dargestellten und nach dem Auswaschen und Trocknen ganz gelinde geglühten Präparats.

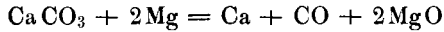
Da das kohlen saure Calcium drei Atome Sauerstoff enthält, so musste seine Erhitzung mit Magnesium auch nach dreierlei Verhältniss erfolgen. Der erste Versuch war auf die Entziehung aller drei Sauerstoffatome, also auf vollkommene Reduction gerichtet, der gemäss der Gleichung:



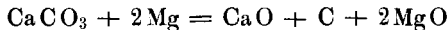
verlaufen sollte. Ein inniges Gemenge von 100 Gewichtstheilen (1 Mol.) kohlen saurem Calcium und 72 Gewichtstheilen (3 At.) Magnesiumpulver wurde in der Quantität von 1 g in einem Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrome erhitzt. Als Rothgluth erreicht war, trat unter zischendem Geräusch ein helles Aufglühen ein, begleitet von dem Hervorschiessen einer rothen Feuergarbe aus der unverschlossenen Mündung der Verbrennungsröhre. Ein Theil des Reactionsproductes gelangte hierbei zur Verbrennung, ein anderer hatte sich als grauer Staub längs der Röhre abgelagert, die Hauptmenge aber war im Schiffchen verblieben. Gleiches Verhalten zeigte auch die Kreide, welche man somit bei all' ihrer sonstigen Harmlosigkeit auf solche Weise zum Verpuffen bringen kann. Das Product besass graue Farbe und unangenehmen Geruch, es zeigte keine Auflockerung, entwickelte schon mit kaltem, viel lebhafter mit heissem Wasser oder mit Säuren übelriechendes Wasserstoffgas und hinterliess bei der Behandlung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure

einen schwarzen, kohleähnlichen Rückstand von bedeutendem Magnesiumgehalte.

Durch Abminderung des Magnesiumzusatzes suchte man ferner dem kohlen-sauren Calcium nur zwei Sauerstoffatome zu entziehen. Nach den bei den Alkalimetallen gemachten Erfahrungen ¹⁾ hätte dann die Reduction nach der Gleichung:

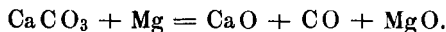


verlaufen müssen. In Wirklichkeit aber ergab sich, dass sie sich in anderer Weise und zwar nach dem Vorgange:



vollziehe. Die Erklärung dieses abweichenden Verhaltens ist wohl darin zu suchen, dass die Alkalimetalle in Folge ihrer Flüchtigkeit in hoher Temperatur leichter aus ihren Verbindungen ausscheiden, als das schwer verdampfbare Calcium. Ein Gemenge von 100 Gewichtstheilen (1 Mol.) kohlen-saurem Calcium und 48 Gewichtstheilen (2 At.) Magnesium wurde in der Quantität von 1.5 g in einer einseitig offenen Verbrennungsröhre in einem langsamen Strom von Wasserstoffgas erhitzt. Mit dem Eintritt der Glühhitze erfolgte unter dumpfem Schläge eine ungefährliche Verpuffung und aus der Rohrmündung schoss eine orangeroth gefärbte Kohlenoxydflamme, während sich der Schiffcheninhalt unter Zischen und Feuererscheinung in eine tiefschwarze, aufgequollene, kohlige Masse verwandelte, welche auch die innere Wandung des Rohres, dessen ganzer Länge nach bekleidete. Das Product zeigte stark alkalische Reaction; mit Wasser zusammengebracht, erlitt es nur langsam Benetzung, sondern erhielt sich der Hauptmenge nach schwimmend, auch gab es weder mit Wasser noch mit Salzsäure eine nennenswerthe Gasentwicklung, was bewies, dass das Magnesium gänzlich aufgebraucht worden war und auch die Kohlensäure des Carbonates eine vollkommene Reduction erlitten hatte. Aber auch in diesem Falle zeigte die nach der Behandlung mit Salzsäure verbliebene Kohle einen bemerkenswerthen Magnesiumgehalt.

Durch noch weitergehende Beschränkung des Magnesiumzusatzes suchte man endlich dem kohlen-sauren Calcium nur ein Sauerstoffatom zu entziehen, entsprechend dem Vorgange:



Schon beim Erhitzen einer kleinen Probe von etwa 0.1 g eines Gemenges von 100 Gewichtstheilen (1 Mol.) kohlen-saurem Calcium und 24 Gewichtstheilen (1 At.) Magnesium im einseitig geschlossenen Glasrohr konnte man die Entstehung von Kohlenoxyd deutlich wahrnehmen, denn das entweichende Gas liess sich an der Rohrmündung

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 46.

vorübergehend entzünden, dabei das charakteristische blaue Flämmchen liefernd, während im Uebrigen keine auffallende Reaction bemerkbar wurde. Als man dagegen 1 g des Gemenges in der beschriebenen Weise in einem langsamen Wasserstoffstrom erhitzte, lief unter schwachem Zischen eine Glüherscheinung durch die Masse und während letztere aufschwoll, verwandelte sie sich unter reichlichem Entweichen von Kohlenoxydgas in ein lichtgraues, nur wenig freien Kohlenstoff enthaltendes Gemenge von Calcium- und Magnesiumoxyd. Fortgeschleudert wurde nur wenig, wie denn die Reaction überhaupt verhältnissmässig ruhig verlief. Aber selbst hier, wo die Kohlenstoffabscheidung eine ganz geringfügige und nebensächliche war, haftete dem beim Auflösen des Glühproductes in Chlorwasserstoffsäure verbleibenden kohligen Rückstande hartnäckig ein Magnesiumgehalt an, eine Beobachtung, auf welche unten zurückzukommen sein wird.

Dem kohlen-sauren Calcium ähnlich verhalten sich die Carbonate des Baryums und des Strontiums, nur verläuft deren Reduction durch Magnesium mit grösserer Heftigkeit, ja es kann dieselbe, wenn man nicht in sehr kleinem Maassstabe arbeitet, die gewaltsame Zertrümmerung des angewendeten Glasrohres zur Folge haben. Eine solche, und zwar diejenige einer starken Verbrennungsröhre, trat z. B. unter Knall und Feuererscheinung schon ein, als man nur 3 g kohlen-saures Baryum der Erhitzung mit Magnesium unterwarf. Im Uebrigen erschien das kohlen-saure Baryum seiner Feuerbeständigkeit halber besser als das kohlen-saure Calcium zu einem Versuche geeignet, dessen Zweck es sein sollte, den aus seiner Reduction hervorgehenden Kohlenstoff in einem Ueberschuss von regulinischem Magnesium zu lösen und ihn daraus beim Erkalten womöglich krystallisirt zu erhalten, analog dem aus überschüssigem Aluminium auskrystallisirenden Silicium. Da indessen das Magnesium, welches in solchem Falle in Form grober Stücke angewendet werden musste, seiner Flüchtigkeit halber die Anwendung sehr hoher Temperatur nicht gestattete, so zog man es vor, sich an seiner Stelle des Aluminiums als Reductionsmittel zu bedienen. Demgemäss schichtete man in einem Kohletiegel kohlen-saures Baryum mit dicken Scheiben von Aluminium, setzte den Kohletiegel in einen Graphitiegel ein, lutirte diesen und erhielt ihn nach vorsichtigem Anwärmen 6 Stunden lang in Nickelschmelzhitze. Es zeigte sich dann das Aluminium in dunkelfarbige, runzelige Massen verwandelt, die zwar noch immer metallisch, aber stark brüchig waren. Als diese mit verdünnter Salzsäure behandelt wurden, entwickelte sich übelriechendes Wasserstoffgas und es hinterblieb in ziemlich reichlicher Menge ein schwarzer Rückstand, der den Kohlenstoff jedoch nicht in krystallisirtem, sondern ausschliesslich in amorphem Zustande enthielt und welchem sehr kleine, dünne, weisse Krystalltafeln von Baryum-aluminat beigemischt waren.

Nachdem die mit Kohlensäure und kohlen-sauren Salzen angestellten Reductionsversuche zweifellos auf eine verschieden feste Bindung der beiden im Dioxyd des Kohlenstoffs enthaltenen Sauerstoffatome hingedeutet hatten, erschien es noch nothwendig, zu ermitteln, welche Wirkung das Magnesium in höherer Temperatur dem Kohlenoxyd gegenüber äussert. Nach Fr. Kessler¹⁾ erlischt brennendes Magnesium im Kohlenoxydgase, nach Parkinson²⁾ vermag dasselbe Kohlenoxyd bei Glühhitze gleich der Kohlensäure unter lebhafter Lichterscheinung zu reduciren, während nach Cretier³⁾ die Reduction nur eine theilweise ist. Eigene Beobachtungen ergaben Folgendes:

Magnesiumdraht und Magnesiumband, spiralförmig aufgewunden und an der Luft entzündet, kamen, wenn man sie in einen mit Kohlenoxydgas gefüllten Glasballon einsenkte, sofort zum Erlöschen. Als eine Spirale von Magnesiumband in einem Strome reinen Kohlenoxydgases stark erhitzt wurde, sank sie in Folge von Erweichung zunächst in sich zusammen und gerieth hierauf in ein düsteres Erglühen, während sie gleichzeitig Schwarzfärbung erfuhr und ihre Oberfläche sich mit einer rauhen, runzeligen Schicht von Kohlenstoffmagnesium bedeckte. Besser liess sich die Einwirkung beobachten, wenn man das Magnesium in Pulverform anwendete und es solcher-gestalt in einer Verbrennungsröhre der Erhitzung im Kohlenoxydstrome aussetzte. Anfänglich zeigte sich dann nur oberflächliche Dunkelfärbung; sowie die Temperatur aber Rothgluth erreicht hatte, trat düsteres Erglühen ein, welches sich bei raschem Gasstrom zwar verstärkte, aber durchaus nicht blendend wurde. Trotzdem war die Wärmeentwicklung eine so beträchtliche, dass selbst strengflüssige und starkwandige Röhren nicht selten durchschmolzen oder doch starke Deformation erlitten. Das erhaltene Product war schwarz, locker und zerreiblich; anscheinend bestand es aus einem innigen Gemenge von Magnesiumoxyd und amorphem Kohlenstoff, denn beim Uebergiessen mit Chlorwasserstoffsäure ging zwar Magnesium in Lösung, doch entwickelte sich selbst beim Erwärmen nur eine höchst geringfügige Menge Wasserstoff. Das nach solcher Behandlung verbliebene schwarze, kohlige Pulver besass nach dem Auswaschen und Trocknen die Beschaffenheit des Russes, doch war es, wie in allen früheren Fällen, durchaus kein reiner Kohlenstoff, sondern zeigte einen ganz erheblichen Rückhalt an Magnesium.

Die Thatsache, dass aller durch Magnesium zur Abscheidung ge-brachter Kohlenstoff dieses Metall hartnäckig zurückhält, ist ein Beweis dafür, dass Kohlenstoff die ausgesprochene Neigung besitzt,

¹⁾ Fr. Kessler, diese Berichte II, 369.

²⁾ Parkinson, Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie II, 1, 426.

³⁾ Cretier, ebendasselbst.

sich mit Magnesium chemisch zu verbinden. Diese Neigung theilt derselbe mit dem Bor ¹⁾, aber er äussert sie in höherem Grade als dieses, sonst könnte die Menge des von ihm festgehaltenen Magnesiums keine so beträchtliche sein, wie man das unter allen Verhältnissen zu beobachten Gelegenheit hat. Und so wie das magnesiuhaltige Bor dem reinen amorphen Bor zum Verwechseln ähnlich ist, so besitzt auch der magnesiuhaltige Kohlenstoff so ausgesprochen russartige Beschaffenheit, dass man sich kaum veranlasst fühlen möchte, die Gegenwart einer grösseren Magnesiummenge darin vorauszusetzen. Dass dieses Magnesium wirklich chemisch gebunden und nicht etwa in Gestalt von Metall oder Oxyd mechanisch beigemischt ist, geht daraus hervor, dass es sich auch durch stunden- ja tagelange Digestion der kohligen Substanz mit concentrirter Salzsäure nicht entfernen lässt, sondern erst beim Erwärmen derselben mit Salpetersäure oder Königswasser unter Stickoxydentwicklung zur Lösung gelangt. Ebenso wenig lässt sich das Pulver durch Schlämmen mit Wasser oder durch Schütteln mit Kochsalzlösung in Bestandtheile von verschiedenem specifischem Gewicht trennen, es erweist sich eben als vollkommen homogen.

Erhitzt man den magnesiuhaltigen Kohlenstoff im Platintiegel an der Luft zum Glühen, so verglimmt er langsam unter Hinterlassung von Magnesia, welche allmählich schneeweisse Farbe annimmt. Die Menge derselben zeigt eine gewisse Constanz und bewegte sich bei zahlreichen Bestimmungen zwischen 25.29 und 28.18 pCt. vom Gewichte der mit Salzsäure behandelten und bei 120⁰ getrockneten kohligen Masse, gleichviel ob diese aus Kohlensäuregas, aus kohlen-saurem Calcium oder aus Kohlenoxyd abgeschieden worden war. Dies würde einem Magnesiumgehalte von 15.26 bis 16.98 pCt. entsprechen, was auf die unwahrscheinliche Formel MgC₁₀ führt. Bei aller Gleichförmigkeit der Substanz scheint also hier ein inniges Gemenge eines nicht isolirbaren Kohlenstoffmagnesiums mit freiem Kohlenstoff vorzuliegen. Auch muss hervorgehoben werden, dass es fast unmöglich ist, die kohlige Substanz frei von fremden Beimengungen zu erhalten, welche dem Material des Gefässes entstammen, in dem die Reduction vorgenommen wurde und die sich dann dem bei

¹⁾ Vergl. diese Berichte XXIII, 774. — Bei dieser Gelegenheit muss ergänzend nachgetragen werden, dass die Existenz eines gasförmigen Borwasserstoffs bereits von F. Jones (diese Berichte XI, 2289 und XIV, 1397), diejenige eines festen von B. Reinitzer (diese Berichte XIV, 510) dargethan worden ist. Leider sind die darauf bezüglichen Mittheilungen von mir übersehen worden; erst später hat Hr. W. Ramsay in London die Güte gehabt, mich auf dieselben aufmerksam zu machen.

der Verbrennung verbleibenden Magnesiumoxyde beigeesellen, so dass sich der Betrag an unverbrennlicher Substanz auf 50, ja 60 pCt. zu steigern vermag. Letzterer Fall pflegt bei Vornahme der beschriebenen Reduktionsversuche in Röhren aus Kaliglas einzutreten, während Porzellan der Heftigkeit der Reaction ungleich besser widersteht. Versucht man letztere durch Verdünnung des Gemenges mit Magnesia abzuschwächen, so gelingt dies zwar und dementsprechend vermindert sich auch der Angriff des Gefässmaterials, aber gleichzeitig sinkt der Magnesiumgehalt des Kohlenstoffs derartig, dass in solchem Falle die Menge des unverbrennlichen Rückstandes nur noch zu 3.60 pCt. gefunden wurde.

Jedenfalls zeigt das Magnesium ausgesprochene Neigung sich mit Kohlenstoff zu verbinden. Das geht nicht allein aus seinem Verhalten gegen Kohlensäure, kohlensaure Salze und Kohlenoxyd hervor, sondern es zeigt sich auch beim Glühen eines Gemenges von Magnesiumpulver und Kienruss in einer Wasserstoffatmosphäre. In der Absicht ein gesättigtes Kohlenstoffmagnesium, Mg_2C , darzustellen, wendete man auf 48 Gewichtstheile (2 At.) Magnesium, 12 Gewichtstheile (1 At.) frischgeglühten, aschefreien Kienruss an und nahm die Erhitzung im Wasserstoffstrom bei einer Temperatur vor, bei welcher das Magnesium zu verdampfen begann. Eine sichtbare Reactionerscheinung trat hierbei nicht ein, auch war die Vereinigung der Elemente durchaus keine totale, vielmehr erstreckte sich bei zweistündiger Erhitzung die Kohlhung nur auf die Oberfläche der Magnesiumpartikel, welche, wie sich beim Abschlämmen des überflüssigen Russes zeigte, eine tombakbraune bis schwarzgraue Färbung angenommen hatten. Der Kohlenstoffgehalt des so behandelten Magnesiumpulvers betrug 3.91 pCt. und hiervon blieben beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure 3.00 pCt. als feinvertheilte, schwarze Kohle zurück, während 0.91 pCt. in Gestalt einer übelriechenden gasförmigen Wasserstoffverbindung entwichen. Der Versuch, die Kohlhung dadurch zu vervollständigen, dass man das erwähnte Gemenge in einem Tiegel aus plastischer Kohle, der seinerseits in einen mit Holzkohlenpulver gefüllten und lutirten Thontiegel eingesetzt worden war, andauernd zum starken Rothglühen erhitzte, schlug insofern fehl, als das Magnesium hierbei seiner ganzen Masse nach in mit Kohle gemengtes Stickstoffmagnesium überging.

Es muss endlich noch einiger anderer Versuche gedacht werden, deren Zweck es war, dem Magnesium den Kohlenstoff in statu nascendi zuzuführen und auf solche Weise ein gesättigtes Kohlenstoffmagnesium darzustellen. Die Möglichkeit hierzu schien gegeben durch Erhitzung von kohlensaurem Calcium mit überschüssigem Magnesium nach der Gleichung:



Demgemäss bereitete man ein inniges Gemenge von 100 Gewichtstheilen (1 Mol.) kohlensaurem Calcium und 120 Gewichtstheilen (5 At.) Magnesium, vertheilte dasselbe auf eine Anzahl Porzellanschiffchen, von denen jedes etwa 3 g fasste und nahm deren Erhitzung im Wasserstoffstrom auf die Weise vor, dass man nach genügender Vorwärmung immer nur das Ende je eines Schiffchens zum Glühen brachte, sodass die Reaction an dieser Stelle begann und sich sodann freiwillig durch den Schiffcheninhalt fortpflanzte. Freilich war auch bei solcher Vorsicht Verpuffung nicht ganz zu vermeiden und die Folge hiervon war das Fortschleudern eines Theils der Mischung und das Hervorschiessen einer rothen Flamme aus der Mündung der Verbrennungsröhre.

Das im Wasserstoffstrom erkaltete Glühproduct war von grauer Farbe und enthielt offenbar viel Kohlenstoffmagnesium, sodass es mit Chlorwasserstoffsäure unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes ein sehr unangenehm riechendes Gas entwickelte. Dasselbe brannte mit rother leuchtender Flamme, die kaltes Porzellan zu berussen vermochte, gab beim Passiren einer glühenden Röhre Kohlenstoffablagerung, ohne dass deshalb die Leuchtkraft seiner Flamme sichtlich abgenommen hätte, und erzeugte in einer Auflösung von salpetersaurem Silber einen reichlichen grauweissen, allmählich dunkler werdenden Niederschlag, der sich theilweise als spiegelnder Belag an die Wandung des Glasgefässes ansetzte.

Bekanntlich hat A. Geuther¹⁾ festgestellt, dass sich bei der Behandlung von Siliciummagnesium mit Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Siliciumwasserstoff eine eigenartige, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltende Verbindung des Siliciums von der Formel $\text{Si}_3\text{H}_2\text{O}_5$ abscheidet. Da nun, wie unten dargethan werden soll, Titan und Zirkonium ähnliche Verbindungen zu bilden vermögen, so erschien es wichtig, festzustellen, ob auch dem Kohlenstoff ein gleiches Verhalten zukommt. In solchem Falle hätte der kohlige Rückstand, welchen Kohlenstoffmagnesium beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure hinterlässt, neben Kohlenstoff als charakteristische Elementarbestandtheile auch Wasserstoff und Sauerstoff enthalten müssen. Leider ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, diese Frage mit Sicherheit zu entscheiden, hauptsächlich weil sich in jenem kohligen Rückstand, dessen Menge nicht mehr als 2 pCt. vom Gewichte des oben beschriebenen Reductionsproductes zu betragen pflegt, die unvermeidlichen, aus der Masse der Porzellanschiffchen herrührenden Verunreinigungen derartig anhäufen, dass die aus dem Ergebniss der Analyse gezogene Schlussfolgerung eine unsichere wird. Deshalb möge auf die Wiedergabe der erhaltenen analytischen Daten verzichtet werden, bis eine Wiederholung der in Rede stehenden Versuche unter An-

¹⁾ A. Geuther, Journ. für prakt. Chem. 59, 430.

wendung eines reinen, auf anderem Wege erhaltenen Kohlenstoffmagnesiums möglich geworden ist.

2. Silicium.

Das Silicium besitzt nicht allein die Fähigkeit, sondern sogar das deutlich ausgesprochene Bestreben, sich mit Magnesium zu verbinden. Die Bildung von Siliciummagnesium ist 1858 zuerst von Fr. Wöhler¹⁾ beobachtet worden. Die von Denselben dargestellten Metallkörner waren jedoch kein einheitlicher Körper, sondern sie enthielten neben freiem Silicium ein Siliciummagnesium, welches mit Salmiaklösung oder Chlorwasserstoffsäure Siliciumwasserstoff entwickelte, sowie ein zweites Siliciummagnesium, welches, durch Salmiaklösung unangreifbar, bei der Behandlung mit Salzsäure Wasserstoffgas, Silicium und Siliciumoxyd lieferte. Im weiteren Verfolg der Wöhler'schen Beobachtungen gelang es 1865 A. Geuther²⁾, durch Erhitzen von Fluorsiliciumnatrium mit Magnesium und hinterherige Entfernung des überschüssig verbliebenen Magnesiums durch verdünnte kalte Salmiaklösung ein krystallisirtes Siliciummagnesium von der Formel Mg_5Si_3 darzustellen. Ferner ist 1864 durch Phipson³⁾ und 1867 durch Parkinson⁴⁾ auf die Reducirbarkeit der Kieselsäure durch Magnesium hingewiesen worden und Letzterer hat hierbei betont, dass sich die Reduction unter gleichzeitiger Bildung von Siliciummagnesium und kieselsaurem Magnesium vollziehe. Die neueste, 1889 erschienene Arbeit über diesen Gegenstand rührt von Ludwig Gattermann⁵⁾ her; in ihr wird gezeigt, wie ausserordentlich leicht sich künstliche wie natürliche Kieselsäure durch Magnesium reduciren lässt und wie dabei je nach dem angewendeten Beschickungsverhältniss ein Product erhalten wird, in welchem das Silicium entweder vorwiegend als solches oder in Gestalt von Siliciummagnesium enthalten ist. Ganz besonders war es das unter Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses von Kieselsäure erhaltene, an Siliciummagnesium arme Glühproduct, welches sich vorzüglich zur Darstellung verschiedener flüchtiger Siliciumverbindungen eignete.

In Rücksicht auf die auch bei der Durchführung eigener Versuche beobachtete Thatsache, dass sich bei der Einwirkung von Magnesium auf Kieselsäure die Neigung zur Bildung von Siliciummagnesium jederzeit geltend zu machen pflegt, erschien es nothwendig, sich zunächst mit den Entstehungsbedingungen und den Eigenschaften dieser Ver-

¹⁾ Fr. Wöhler, Ann. Chem. Pharm. **107**, 112 u. **137**, 369.

²⁾ A. Geuther, Journ. für prakt. Chem. **95**, 424.

³⁾ Phipson, Lond. R. Soc. Proc. **XIII**, 217.

⁴⁾ Parkinson, Chem. Soc. Journ. (2) **5**, 128.

⁵⁾ Ludwig Gattermann, diese Berichte **XXII**, 186.

bindung genauer vertraut zu machen. Das von Wöhler erhaltene Siliciummagnesium war anscheinend Mg_4Si_3 mit einem Gehalte von 53.33 pCt. Magnesium, erwies sich aber als noch kieselsäurehaltig, das von Geuther dargestellte entsprach der Formel Mg_5Si_3 und enthielt demgemäss 58.82 pCt. Magnesium. Die normale, gesättigte Verbindung würde Mg_2Si sein und 63,19 pCt. Magnesium enthalten.

Obwohl der Versuch Geuther's ¹⁾ Siliciummagnesium durch Zusammenschmelzen seiner Elementarbestandtheile unter einer Decke von Kochsalz darzustellen, keinen günstigen Erfolg ergeben hatte, wahrscheinlich weil das Magnesium in Gestalt compacter Stücke zur Anwendung gelangt war, erschien es doch empfehlenswerth, denselben mit pulverförmigem Magnesium zu wiederholen. Zu dem Ende wurde unter Einhaltung des durch die Formel der darzustellenden Verbindung vorgeschriebenen Gewichtsverhältnisses das Magnesiumpulver mit krytallisirtem Silicium so innig wie möglich zusammengerieben und das Gemenge sodann im Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrom allmählich erhitzt. Dabei konnte man wahrnehmen, wie schon bei mässiger Temperatursteigerung eine sich als dunkles Aufglühen äussernde Feuererscheinung durch die Masse lief, diese gleichzeitig eine erhebliche Anschwellung erlitt und graublau Farbe annahm. Um möglichst vollkommener Bindung des Siliciums sicher zu sein, wurde das Product fein zerrieben, abermals im Wasserstoffstrom zu andauerndem, mässigem Glühen erhitzt und dieses Verfahren noch einmal wiederholt. Starke Glühhitze musste der sonst eintretenden Magnesiumverdampfung halber vermieden werden.

Auf solche Weise suchte man zwei Siliciummagnesiumverbindungen darzustellen: diejenige, für welche Wöhler die Formel Mg_4Si_3 aufgestellt und welche Geuther später als Mg_5Si_3 erkannt hatte, und ferner die normale Verbindung Mg_2Si . Beide waren sich nach Ansehen und Verhalten überaus ähnlich, nur zeigte die erstgenannte einen etwas dunkleren, in's Röthliche ziehenden Farbton, während die letztere rein graublau gefärbt erschien. Auch vollzog sich die Bildung der als normal bezeichneten Verbindung Mg_2Si unter deutlicher sichtbarem Erglühen, als diejenige der anderen, was auf intensivere Reaction hindeutet. Man darf hieraus schliessen, dass das normale Siliciummagnesium die eigentlich constante Verbindung ist und dass die magnesiumärmeren Producte überschüssiges Silicium entweder in Gestalt einer anderen Magnesiumverbindung oder möglicherweise auch im freien Zustande beigemischt enthalten. Denn Siliciummagnesium giebt beim Erhitzen bis zum starken Rothglühen einen Theil seines Magnesiumgehaltes durch Verflüchtigung ab. So verloren z. B. beim halbstündigen starken Erhitzen im Wasserstoffstrom Mg_5Si_3 3.51 pCt.,

¹⁾ A. Geuther, Journ. für prakt. Chem. 95, 425.

Mg₂ Si 5.70 pCt. an Gewicht, während der Siliciumgehalt eine dementsprechende Steigerung erfuhr. Es ist also sehr denkbar, dass sich bei den Versuchen von Wöhler wie von Geuther anfänglich die normale Verbindung gebildet und diese erst später eine Verminderung ihres Magnesiumgehaltes erfahren hatte. Die dunkle Farbe des auf dem Schmelzwege, d. h. durch Erhitzen von Magnesium mit Fluorsiliciumnatrium und Kochsalz, erhaltenen Siliciummagnesiums erklärt sich entweder hierdurch oder durch dessen krystallinische Beschaffenheit. Letztere kommt dem durch einfaches Glühen eines Gemenges von Magnesium und Silicium erhaltenen Producte nicht zu, wohl aber scheint es dieselbe anzunehmen oder doch eine Verdichtung zu erleiden, wenn man es in geschmolzenes Cyankalium einträgt und einige Zeit damit im Fluss erhält. Nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser bleibt dann ein dichtes schwarzes Pulver von Siliciummagnesium zurück, an dem sich allerdings auch mit Hülfe des Mikroskops Krystallisation nicht, oder doch nicht bestimmt, hat erkennen lassen.

Siliciummagnesium von der einen wie von der anderen Zusammensetzung entwickelt mit Salzsäure von 1.190 spec. Gewicht mit Heftigkeit selbstentzündliches Siliciumwasserstoffgas, während sich bei Anwendung einer Säure von 1.124 spec. Gewicht das entstehende Gas — wenigstens wenn man mit kleinen Mengen arbeitet — nicht oder doch nur ausnahmsweise entzündet. Gleichzeitig gelangt ein Theil des Siliciums in Gestalt des von Geuther beschriebenen Siliciumoxydes, Si₃H₂O₅, vielleicht auch als Siliciumameisensäureanhydrid, Si₂H₂O₃, und als Silicon, Si₄H₄O₃, zur Abscheidung. Der Salzsäure ähnlich verhält sich Essigsäure, nur wirkt sie weit weniger kräftig. Auch verdünnte Schwefelsäure äussert gleiche Wirkung, während beim Eintragen von Siliciummagnesium in concentrirte Schwefelsäure heftige Erhitzung eintritt, die das Entweichen von qualmendem Schwefelsäuredampf zur Folge hat. Bei weiterer Temperatursteigerung entwickelt sich schweflige Säure und die Gefässwandungen beschlagen sich schwach mit Schwefel, während sich eine dunkelfarbige Substanz abscheidet, die sich als vollkommen säurebeständig erweist. Dieselbe ist amorphes Silicium und lässt sich nach dem Verdünnen der erkalteten Säure mit Wasser zum Absitzen bringen. Beim Eintragen von Siliciummagnesium in käufliche Fluorwasserstoffsäure bildet sich unter Aufkochen und heftiger Erhitzung nur Wasserstoffgas. Es bleibt dabei ein grosser Theil des Siliciummagnesiums ungelöst, weil es von dem sich ausscheidenden Fluormagnesium umhüllt und der Einwirkung der Säure entzogen wird. Mit Salpetersäure von 1.40 spec. Gewicht giebt Siliciummagnesium eine so heftige Reaction, dass ein Theil davon geschleudert wird, während der andere sich unter Stickoxydentwicklung und Rücklassung von braunem amorphem Silicium löst. Während endlich Kalilauge weder in der Kälte noch bei Siedehitze merklich

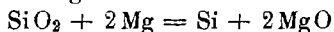
auf Siliciummagnesium einwirkt, führt Salmiaklösung dasselbe in verhältnissmässig kurzer Zeit unter schäumender Wasserstoffentwicklung in Lösung über. Dabei verbleibt ein meist durch etwas Silicium bräunlich gefärbter Rückstand von Siliciumameisensäureanhydrid, der mit Kalilauge lebhaft Wasserstoff entwickelt. Die Auflösung erfolgt daher wohl nach dem Vorgange:



Das Siliciummagnesium wirkt auch zersetzend auf die Salze vieler Schwermetalle, aus deren Lösungen es das Metall fällt, während das Silicium theils im amorphen Zustande zur Ausscheidung gelangt, theils als Kieselsäure in Lösung geht. Dabei entwickelt sich jederzeit etwas Wasserstoff, auch dann, wenn die angewendete Metallsalzlösung absolut frei von überschüssiger Säure war. Das Gleiche beobachtet man aber auch, und zwar in erheblich verstärktem Maasse, beim Eintragen von reinem Magnesiumpulver in die Lösungen sämmtlicher Metallsalze. Selbst diejenigen der doch völlig neutralen Chloride der Alkalimetalle liefern dann unter andauerndem, in der Kälte schwächerem, beim Erwärmen starkem Aufschäumen Wasserstoffgas und nehmen dabei alkalische Reaction an, ein Beweis dafür, dass sie Reduction erleiden. In diesem Falle ist die Wasserstoffentwicklung wohl als secundäre Erscheinung zu betrachten, hervorgerufen durch die Einwirkung des freiwerdenden Alkalimetalls auf das Wasser, während sie bei der Anwendung von säurefreien Lösungen der Schwermetalle vielleicht durch die Bildung basischer Salze erklärt werden kann.

Die Erscheinungen, unter welchen sich die Reduction der Kieselsäure durch Magnesium vollzieht, sind bereits von Ludwig Gattermann¹⁾ beschrieben worden, es galt also insbesondere, die Beschaffenheit der unter verschiedenen Verhältnissen entstehenden Reductionsproducte festzustellen. Im Allgemeinen mag vorausgeschickt werden, dass die Intensität der Reaction die nämliche ist, man mag natürliche oder künstlich bereitete, z. B. aus Wasserglas oder aus Fluorsilicium oder aus Chlorsilicium abgeschiedene Kieselsäure anwenden, sobald nur der Zustand der Zertheilung in allen Fällen der gleiche ist. Zur Durchführung der nachstehend beschriebenen Reductionsversuche wurde reiner, bis zu unfühlbaren Feinheit gemahlener Quarz aus der Königlich Porzellan-Manufactur Meissen gewählt, weil man bei diesem sicher sein konnte, dass fremde Beimengungen, z. B. Salze, die sich aus künstlich gefällter Kieselsäure nicht immer leicht vollständig entfernen lassen, ihm nicht anhafteten.

Gemäss der Gleichung:



bereitete man zunächst ein inniges Gemenge von 60 Gewichtstheilen

¹⁾ Ludwig Gattermann, diese Berichte XXII, 186.

(1 Mol.) Kieselsäure und 48 Gewichtstheilen (2 At.) Magnesium. Beim Erhitzen von nur 0.2 g dieses Gemenges im einseitig geschlossenen Glasrohr schoss aus dessen Mündung eine Feuergarbe, während das Rohr der Länge nach aufgerissen und zersplittert, das Glühproduct aber fortgeschleudert wurde. Nahm man die Erhitzung in einer Verbrennungsröhre im Porzellanschiffchen unter Ueberleiten von Wasserstoff vor, so trat die Zertrümmerung des Rohrs erst ein, wenn man mit fünf oder mehr Grammen des Gemenges arbeitete, während man bei Anwendung kleinerer Mengen nur starken Substanzverlust durch Davonschleudern zu gewärtigen hatte. Aber niemals fiel das Glühproduct gleichartig aus; an einzelnen Theilen zeigte es die bläuliche Farbe des Siliciummagnesiums, an anderen die braune des Siliciums und da letztere es in der Regel waren, die eine gewisse Sinterung aufwiesen, so ist es wahrscheinlich, dass sich Silicium vorwiegend an denjenigen Stellen gebildet hatte, an welchen die Reactionswärme am stärksten zur Geltung gelangt war, während das Siliciummagnesium zu seiner Entstehung anscheinend eine niedrigere Temperatur beansprucht hatte.

Vollständig ruhig, wenn auch unter lebhaftem Erglühen, vollzog sich die Reaction, wenn man das genannte Gemenge vor der Erhitzung mit seinem gleichen Gewichte Magnesia verdünnte. Die geglühte Masse zeigte dann auch nahezu gleichmässige, bläulichgraue Farbe, bestand aber wiederum aus einem Gemenge von Silicium und Siliciummagnesium und entwickelte wie das erste beim Eintragen in Chlorwasserstoffsäure selbstentzündliches Siliciumwasserstoffgas, dabei braunes Silicium in grosser Menge zurücklassend. In diesem Falle hatte offenbar das Verdünnungsmittel die Reactionswärme abgedämpft und dadurch die Bildung des Siliciummagnesiums begünstigt.

Zerrieb man das ohne Magnesiazusatz erhaltene, ungleichförmige Glühproduct behufs inniger Mengung seiner Bestandtheile und erhitzte es sodann auf's Neue stark im Wasserstoffstrom, so nahm es rein braune Farbe an und entwickelte dann mit Chlorwasserstoffsäure fast kein Gas mehr, ein Beweis dafür, dass das Siliciummagnesium verschwunden war. Man musste hieraus schliessen, dass nicht allein Magnesium, sondern auch Siliciummagnesium reducirend auf Kieselsäure zu wirken vermag, und fand dies bestätigt, als ein inniges Gemenge von 76 Gewichtstheilen (1 Mol.) aus reinem, krystallisirtem Silicium bereitetem Siliciummagnesium (Mg_2Si) mit 60 Gewichtstheilen (1 Mol.) Kieselsäure erhitzt wurde. Das blaugraue Pulver glühte hierbei mässig auf und nahm braune Farbe an; gleichzeitig hatte es die Fähigkeit, mit Salzsäure Gas zu entwickeln, vollständig verloren.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Silicium zwar ausgesprochene Neigung besitzt, sich mit dem Magnesium zu verbinden, dass aber die Bildung des Siliciummagnesiums sich nur an den unge-

nügend erhitzten Stellen, also bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, vollzieht, während bei genügend starker Erhitzung ausschliesslich amorphes Silicium und Magnesiumoxyd die Endproducte bilden. Reicht das Magnesium zur vollständigen Reduction der Kieselsäure nicht aus, waltet Letztere also vor, so vermag erklärlicher Weise die Bildung von Siliciummagnesium überhaupt nicht einzutreten, sondern man erhält dann ein Gemenge von braunem Silicium, überschüssiger Kieselsäure und Magnesia, vielleicht auch kieselsaurem Magnesium. Die Reaction ist dann eine gemässigte und vollzieht sich bei Anwendung von 60 Gewichtstheilen (1 Mol.) Kieselsäure auf 24 Gewichtstheile (1 At.) Magnesium zwar noch immer unter starkem Erglühen, nicht aber unter Umherschleudern des Gemenges. Man darf aus diesem Verhalten schliessen, dass ein Siliciummonoxyd, SiO , nicht existirt, wie sich denn ein solches auch nicht durch heftiges Erhitzen eines Gemenges von 60 Gewichtstheilen (1 Mol.) Kieselsäure und 28 Gewichtstheilen (1 At.) amorphem oder krystallisirtem Silicium erhalten liess.

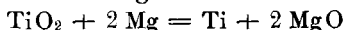
Gepulverte kieselsaure Salze werden in höherer Temperatur ebenfalls unter lebhafter Glüherscheinung und nicht selten unter zischendem Geräusch durch Magnesium reducirt, so z. B. der Enstatit, der dabei ein bläulichgraues, nicht unbeträchtliche Mengen Siliciummagnesium enthaltendes Product liefert, oder das böhmische Kaliglas, dessen Kaliumgehalt dann im Metallzustande abdestillirt und, wenn die Erhitzung im Wasserstoffstrome vorgenommen wurde, als glänzender Spiegel sichtbar wird.

3. Titan.

Die Klarlegung des bei der Reduction von Titansäure durch Magnesium sich vollziehenden Vorganges erforderte nicht allein eine grosse Zahl von Versuchen, sondern auch mannigfache Nebenstudien, auf welche im Nachstehenden nicht näher eingegangen werden soll, wiewohl sie es zum nicht geringsten Theil gewesen sind, welche die Fertigstellung der vorliegenden Abhandlung verzögert haben.

Käufliche Titansäure pflegt, da sie aus Kaliumtitanfluorid dargestellt worden ist, einen beträchtlichen Rückhalt an diesem Salze und an Fluorammonium aufzuweisen und kann deshalb nicht ohne Weiteres zu Reductionsversuchen verwendet werden. Um sie davon zu befreien, rührt man sie mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure an, dampft in einer Platinschale ab, verjagt den Schwefelsäureüberschuss durch andauerndes Erhitzen der Masse bis zum Glühen, zerreibt diese sodann zu Pulver und behandelt sie längere Zeit mit verdünntem überschüssigem Ammoniak. Nach sorgfältigem Auswaschen wird das nun schwefelsäurefreie Präparat abermals geglüht und so in Titan-säureanhydrid übergeführt.

In der Erwartung, dass die Sauerstoffverbindungen des Titans, wie Parkinson¹⁾ angegeben, gleich denen des Kohlenstoffs und Siliciums durch Magnesium vollkommene Reduction erleiden würden, wurde von einem der Gleichung



entsprechenden Mischungsverhältniss ausgegangen, demgemäss zunächst ein Gemenge von 80 Gewichtstheilen (1 Mol.) Titansäureanhydrid und 48 Gewichtstheilen (2 At.) Magnesium hergestellt und dasselbe, in Porzellanschiffchen vertheilt, im Wasserstoffstrom der Erhitzung unterworfen. Mit dem Eintritt der Rothgluth vollzog sich unter Magnesiumverdampfung eine von intensiver Lichtentwicklung begleitete, im Uebrigen aber ruhig und gefahrlos verlaufende Reaction und nur wenn man grössere Mengen des Gemisches, etwa 10 g, unmittelbar in die Verbrennungsröhre brachte und sie nach Aufklopfen eines Kanals der Erhitzung unterwarf, pflegte ein gewaltsames Bersten des Rohres einzutreten. Das Glühproduct musste vollkommen im Wasserstoffstrom erkalten, weil es sich anderenfalls leicht an der Luft entzündete; es besass schwarze Farbe und zeigte sich an vielen Stellen glänzend, doch war der Glanz kein metallischer. Sowohl mit Salmiaklösung, wie mit verdünnten Säuren entwickelte es mit grosser Lebhaftigkeit Wasserstoffgas und zwar war dieses Gas anscheinend frei von Titan, denn seine Flamme lieferte weder Rauch noch Beschlag. Offenbar wurde diese Wasserstoffentwicklung verursacht durch das Vorhandensein von freiem Magnesium, welches sich in der Kälte durch Salmiaklösung nur langsam und unvollkommen, durch Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure aber leicht extrahiren liess. Chlorwasserstoffsäure führte hierbei unter Violettfärbung einen kleinen Theil des Titans als Sesquichlorid in Lösung über, während Essigsäure einen nur schwachen Angriff äusserte, dabei grünliche Farbe annehmend. Um vollständiger Extraction des anhaftenden freien Magnesiums sicher zu sein, liess man das Glühproduct eine Nacht hindurch mit concentrirter Essigsäure in Berührung, wusch es hierauf aus und trocknete es in gelinder Wärme nahezu, aber nicht ganz, weil es sich sonst leicht entzündete. Die Trocknung wurde sodann im Wasserstoffstrom bei 150° vollendet, der Wasserstoff nach dem Erkalten durch Kohlensäure ersetzt und das so erhaltene Präparat in ein ebenfalls mit Kohlensäure gefülltes Stöpselglas gleiten gelassen. Nach kurzem Verweilen darin hatte es seine Selbstentzündlichkeit verloren.

Auf solche Weise erhielt man ein tief braunes, fast schwarzes Pulver, welches selbst von concentrirten Säuren in der Kälte fast

¹⁾ Parkinson, Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. 6. Aufl., Bd. II, Abth. 1, S. 426.

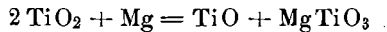
nicht, beim Erwärmen zwar sichtlich, aber doch in so geringem Maasse angegriffen wurde, dass es seiner Hauptmenge nach ungelöst und unverändert blieb. Chlorwasserstoffsäure färbte sich bei längerer Berührung und namentlich beim Erwärmen damit violett, indem etwas Titansesquichlorid in Lösung ging. Kalilauge war in der Kälte wie in der Wärme ohne Wirkung. Auch bei fortgesetzter Behandlung mit Säuren oder mit Salmiaklösung gelang es nicht, diesem Pulver seinen Magnesiumgehalt vollkommen zu entziehen. Derselbe betrug noch nach 15stündiger Behandlung mit concentrirter

Chlorwasserstoffsäure	4.07 pCt. Mg
Essigsäure	5.27 » »
Salmiaklösung	13.48 » » ;

doch war derselbe nicht, wie man anfänglich erwartet hatte, als Titanmagnesium, sondern als titansaures Magnesium vorhanden, welches zwar durch Säuren, nicht aber durch Salmiaklösung Angriff erlitt. Das eigentliche dunkelfarbige Reductionsproduct aber bestand nicht aus elementarem Titan, sondern aus einem Titanoxyd. Dies ergab sich, als man dasselbe durch andauerndes Erhitzen an der Luft oder, um einer möglichen Aufnahme von Stickstoff vorzubeugen, besser im Sauerstoffstrom in Titansäureanhydrid überführte und die dabei eintretende Gewichtszunahme bestimmte. Es hätte diese betragen müssen bei von titansaurem Magnesium freiem

Ti	66.50 pCt.
TiO	24.95 »
Ti ₃ O ₄	15.35 »
Ti ₂ O ₅	11.09 »
Ti ₃ O ₅ ¹⁾	7.13 »

während in Wirklichkeit der Gehalt an titansaurem Salz einen erheblich geringeren Betrag erwarten liess, gleichviel, welcher Art das Product sein mochte. Zahlreiche Bestimmungen ergaben, dass sich die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs zwischen 8.44 und 8.93 pCt. bewegte, und hieraus berechnet sich, dass der Reductionsvorgang im Wesentlichen nach der Gleichung:



erfolgt, dass also neben Titanoxydul ein Titansäure-Enstatit gebildet wird. Demnach würde das durch Salmiaklösung von einem Ueberschuss an metallischem Magnesium befreite Glühproduct bestanden haben aus:

TiO	63.69	34.73
MgTiO ₃	<u>120.18</u>	<u>65.27</u>
	184.14	100.00

¹⁾ Nach O. v. d. Pfordten Ti₇O₁₂, vergl. diese Berichte XX, Ref. 95.

wofür sich ergeben:

	Berechnet	Gefunden
Magnesiumgehalt	13.19	13.48 pCt.
Sauerstoffaufnahme	8.67	8.68 »

Wenn solchergestalt festgestellt worden war, dass bei der Reduction von Titansäure durch Magnesium eine niedere Oxydationsstufe des Titans neben titansaurem Magnesium entsteht, so lässt sich doch nicht mit Bestimmtheit behaupten, dass die obengenannten Verbindungen unter allen Umständen entstehen müssen. Im Gegentheil liessen sich durch Abminderung des Magnesiumzuschlages Producte darstellen, die mit Salmiaklösung wenig oder kein Wasserstoffgas mehr entwickelten, deren Farbe entweder tief braun (TiO) oder schwarz (Ti_3O_4) oder schwarzblau (Ti_2O_3) oder graublau (Ti_3O_5 oder Ti_7O_{12}) war, und welche ebenfalls titansaures Magnesium enthielten. Sowie der Magnesiumzuschlag das erforderliche Maximum überstieg, trat Magnesiumverdampfung und damit Bräunung der Verbrennungsröhre ein, in welcher die Erhitzung vorgenommen wurde. Das war der Fall, sobald auf 3 Moleküle TiO_2 2 Atome Mg oder mehr in Anwendung kamen. Dagegen liess sich beim Erhitzen eines Gemenges von 2 Molekülen TiO_2 und 1 Atom Mg oder weniger keine Magnesiumverdampfung wahrnehmen, und dieser Umstand spricht ebenso, wie das Ergebniss der Analyse, dafür, dass der Reducionsvorgang sich bei ausreichendem Magnesiumzusatze im Wesentlichen nach der oben angeführten Gleichung vollziehen muss. In der That erreicht bei Anwendung dieses Mischungsverhältnisses die die Reduction begleitende Glüherscheinung ihre höchste Intensität.

Versuche über die Darstellung eines Titanmonoxyds sind früher ¹⁾ wiederholt durchgeführt worden. Zum Theil sind dieselben von zweifelhaftem Werthe, weil die Erhitzung der Titansäure mit dem Reducionsmittel, als welches theils Kohle, theils Zink verwendet wurde, nicht in stickstofffreier Atmosphäre erfolgt war. Es kann nun ergänzend hinzugefügt werden, dass Zink in nur ganz unvollkommenem Grade reducierend auf Titansäure einwirkt. Als diese in verschiedenem Verhältniss mit Zinkstaub gemischt und sodann im Wasserstoffstrom zum starken Rothglühen erhitzt wurde, trat keine sichtbare Reducionserscheinung ein und es resultirte ein schmutzig blaugraues Pulver, welches sich nach der Entfernung des Zinküberschusses durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure als im Wesentlichen aus Titansäure bestehend erwies, deren bläuliche Färbung durch einen höchst geringen Gehalt an Titanoxyd bewirkt worden war.

Es erschien ferner von Wichtigkeit, festzustellen, ob ein Titanmagnesium existirt und ob es, falls das der Fall sein sollte, mög-

¹⁾ Vergl. Gmelin, Handb. d. anorgan. Chemie. 5. Aufl., Bd. II, S. 416.

lich sei, wasserstoffhaltige Titanverbindungen darzustellen, wie solches beim Silicium gelungen ist.

Das Silicium liefert bekanntlich folgende Reihe von Verbindungen:

Siliciumwasserstoff	SiH_4
Siliciumameisensäureanhydrid . .	$\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_3$
Siliciumoxalsäure	$\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_4$
Geuther's Siliciumoxyd	$\text{Si}_3\text{H}_2\text{O}_5$
Silicon	$\text{Si}_4\text{H}_4\text{O}_3$
Leukon	$\text{Si}_5\text{H}_{10}\text{O}_{10}$

Es muss zunächst bemerkt werden, dass die Darstellung eines Titanmagnesiums auf keine Weise hat gelingen wollen. Selbst wenn man Titansäure mit einem starken Ueberschuss an Magnesium im Wasserstoffstrom erhitze, schritt die Reduction nur bis zur Bildung von Titanmonoxyd vor und nach Extraction des in freiem Zustande verbliebenen Magnesiums mit Salmiaklösung erhielt man das oben beschriebene Product. Auch der Versuch, durch gemeinsames Erhitzen von Magnesiumpulver und elementarem Titan, wie es durch Ueberleiten von Kaliumdampf über erhitztes Kaliumtitanfluorid und hinterheriges Auslaugen mit lauwarmem Wasser erhalten worden war, schlug fehl. Die beiden Substanzen blieben ohne alle Einwirkung aufeinander, wie sich denn überhaupt herausstellte, dass das vermeintliche Titan wahrscheinlich gar nicht das Element, sondern ein niedriges Oxyd desselben sei, wohl erst entstanden durch die Einwirkung des Wassers auf das ursprüngliche Reductionsproduct. Vielleicht hat es aus gleichem Grunde bis jetzt nicht gelingen wollen, das Titan krystallisirt zu erhalten, wenn man sein Pulver mit Zink oder Aluminium zusammenschmolz ¹⁾.

Dagegen steht es ausser Zweifel, dass das Titan gleich dem Silicium im Stande ist, ternäre Verbindungen zu bilden, in welchen neben ihm Wasserstoff und Sauerstoff als Elementarbestandtheile auftreten. Bis jetzt ist nur eine derartige Verbindung erhalten worden, deren Darstellung in Folgendem wiedergegeben werden möge:

Ein Gemenge von 80 Gewichtstheilen (1 Mol.) Titansäureanhydrid und 96 Gewichtstheilen (4 At.) Magnesium wurde im Wasserstoffstrom erhitzt, wobei die Reduction unter wallender Bewegung und intensivem, jedoch mehr rothem als blendendem Aufglühen der Masse erfolgte. Nachdem die Erhitzung noch eine Viertelstunde lang fortgesetzt worden war, liess man das Product im Wasserstoffstrom erkalten. Dasselbe war von tiefschwarzer Farbe und nichtmetallischem Glanz und entwickelte mit verdünnten Säuren oder Salmiaklösung mit grosser Heftigkeit und unter starker Erhitzung Wasserstoff. Man

¹⁾ Vergl. neuerdings Polis, Chem.-Ztg. 1890, 1003.

überschichtete es in einem Gasentwicklungskolben reichlich mit Wasser, kühlte den Kolbeninhalt auf 0° ab und liess hierauf aus einem mit Hahn versehenen Trichterrohr höchst langsam, Tropfen um Tropfen, Salzsäure bis zum Vorwalten einfließen, eine Operation, die mehrere Stunden Zeit in Anspruch nahm und während deren stetig äusserlich durch Eiswasser gekühlt wurde, so dass keine Temperaturerhöhung eintreten konnte. Das sich hierbei entwickelnde Gas wurde aufgefangen und auf seine Eigenschaften geprüft; es brannte gleich reinem Wasserstoff mit nichtleuchtender Flamme und ohne alle Rauchentwicklung, beim Einhalten von kaltem Porzellan in diese Flamme bildeten sich keine Flecken und ebensowenig gab das Gas einen Absatz, wenn man es durch eine glühende Glasröhre leitete. In Silberlösung erzeugte es eine geringfügige dunkelfarbige Ausscheidung, doch zeigten sich Niederschlag wie Flüssigkeit frei von Titan, woraus hervorgehen dürfte, dass unter den beschriebenen Verhältnissen kein gasförmiger Titanwasserstoff gebildet wird.

Nach vollendeter Operation bildete der Kolbeninhalt eine dunkel-farbige, sich langsam abklärende Flüssigkeit. Das darin suspendirte schwarze Pulver musste unter Anwendung der Wasserluftpumpe abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen werden, widrigenfalls es tintenartig durch's Filter ging. Die Entfernung der anhaftenden Salzsäure liess sich durch darauffolgendes Auswaschen mit Alkohol bewerkstelligen, worauf dieser wieder durch Aether verdrängt wurde. Man liess dann den Aether an der Luft verdunsten und trocknete schliesslich das Pulver im Vacuum über Schwefelsäure, bis sein Gewicht constant blieb.

Der so erhaltene Körper besass schwarze Farbe, wurde von Säuren wenig angegriffen und entwickelte mit concentrirter Kalilauge in der Kälte langsam, beim Erwärmen lebhaft Wasserstoff, ohne jedoch in Lösung zu gehen oder sich äusserlich zu verändern. Beim raschen Erhitzen desselben in einem Platintiegel trat eine nichtleuchtende Gasflamme auf und im gleichen Augenblick erfolgte lebhaftes Verglimmen zu Titansäureanhydrid. Man musste hieraus schliessen, dass die Substanz Wasserstoff enthalte und denselben in höherer Temperatur abgebe. Um sich hiervon zu überzeugen, wurde eine angemessene Quantität des Pulvers in einem einseitig geschlossenen Glasröhrchen abgewogen, das Röhrchen mit Kohlensäuregas gefüllt und in dichte Verbindung mit einer Gasbürette gebracht, worauf man seinen Inhalt längere Zeit zum Rothglühen erhitzte. Hierbei lieferte 1 g Substanz 36.63 ccm (corr.) eines Gases, welches mit farbloser, nichtleuchtender Flamme verbrannte und sich als reiner Wasserstoff erwies. Im Uebrigen trat keine Veränderung ein; das Pulver behielt seine schwarze Farbe, entzündete sich nicht, wenn man es im erkalteten Zustande an die Luft brachte, verglimmte aber beim Erhitzen zu Titansäure, ohne

dass jedoch dabei das Entweichen von brennbarem Gase noch bemerkbar geworden wäre.

Zum Zweck der Analyse erhitze man eine gewogene Menge der Substanz bei vorgelegtem Kupferoxyd in einem Porzellanschiffchen im trockenen Sauerstoffstrom, ermittelte die eintretende Sauerstoffaufnahme und bestimmte das gebildete Wasser durch Auffangung in einem gewogenen Chlorcalciumrohre. Der Schiffcheninhalt wurde sodann mit saurem schwefelsaurem Kalium andauernd geschmolzen, die Schmelze in kaltem Wasser gelöst, die Titansäure durch Fällung mit Ammoniak entfernt und das Magnesium als Ammonium-Magnesiumphosphat zur Abscheidung gebracht. Bei der Vornahme der Verbrennung zeigte sich das Entweichen des Wasserstoffes in sehr deutlicher Weise. Als das vorgelegte Kupferoxyd sich im vollen Glühen befand, begann man unter stetem Zuleiten von Sauerstoff den Schiffcheninhalt ganz gelinde zu erhitzen; sofort lief eine blasse Flamme längs des Schiffcheninhalts hin, während sich gleichzeitig ein Wasserbeschlag bildete und nun erst das Verglimmen des Pulvers eintrat, welches man zweckmässig durch gesteigerte äussere Erhitzung unterstützte.

So lieferten 0.9629 g Substanz bei der Verbrennung in Sauerstoff 0.0303 g Wasser und nahmen 0.0886 g Sauerstoff auf. Erhalten wurden 1.0549 g magnesiahaltige TiO_2 und daraus wieder 0.2189 g $Mg_2P_2O_7$.

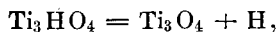
Nimmt man, wie oben, an, dass das gefundene Magnesium in Gestalt von titansaurem Magnesium, $MgTiO_3$, zugegen sei, so berechnet sich das Ergebniss der Analyse, wie folgt:

Ti	50.84 pCt.
H	0.35 »
O	24.39 »
$MgTiO_3$	<u>24.42</u> »
	100.00

Das führt nach Abzug des titansauren Magnesiums auf die Formel Ti_3HO_4 , welche verlangt:

	Berechnet		Gefunden
3 Ti	144.00	68.95	67.27 pCt.
H	1.00	0.48	0.46 »
4 O	<u>63.84</u>	<u>30.57</u>	<u>32.27</u> »
	208.84	100.00	100.00

Wie erwähnt erfolgt der Zerfall der Verbindung schon beim gelinden Erhitzen anscheinend nach dem Vorgange:



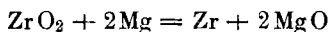
wenigstens liess sich bei der Erhitzung die Bildung von Wasser nicht beobachten. Es musste somit 1 g der rein gedachten Substanz 53.63 ccm Wasserstoff, 1 g der durch 24.42 pCt. $MgTiO_3$ verun-

reinigten aber 40.46 ccm Wasserstoff entwickeln, während, was wenigstens annähernd zutrifft, in Wirklichkeit 36.63 ccm erhalten wurden.

Die Constitution der vorstehend beschriebenen Verbindung zeigt keine Analogie mit derjenigen einer der bekannten Silicium- oder Kohlenstoffverbindungen und deshalb schon erscheint die Wiederholung ihrer Darstellung und Untersuchung nothwendig. Sicherlich aber darf es als eine nicht unwichtige Wahrnehmung gelten, dass das Titan überhaupt im Stande ist, eine den sogenannten Siliciumoxyden ähnliche Verbindung zu bilden, denn es wird dadurch in seiner Stellung dem Kohlenstoff und dem Silicium in der vermutheten Weise nahe gerückt.

4. Zirkonium.

Dass Zirkonsäureanhydrid beim Erhitzen mit Magnesium Reduction erleidet, ist bereits von Phipson¹⁾ festgestellt worden, doch ist Nichts darüber bekannt, ob sich dieselbe glatt nach dem Vorgange



vollzieht, oder ob sie von der Bildung von Nebenproducten, wie z. B. zirkonsaurem Magnesium oder Zirkoniummagnesium, begleitet ist. Deshalb wurde zunächst ein inniges Gemenge von 122 Gew.-Theilen (1 Mol.) Zirkonsäureanhydrid mit 48 Gew.-Theilen (2 At.) Magnesium der Erhitzung im Wasserstoffstrom unterworfen. Die Einwirkung begann erst, als Rothglühhitze erreicht war und das Magnesium zu verdampfen anfang; sie verlief ganz ruhig, ohne Feuererscheinung, und verrieth sich nur durch den Eintritt einer Dunklerfärbung des Gemisches, welche langsam in dem Maasse fortschritt, als dieses die erforderliche Temperatur annahm. Das im Wasserstoffstrom erkaltete Glühproduct besass schwarze Farbe; um möglicher Reduction sicher zu sein, wurde es fein zerrieben und nochmals einige Zeit im Wasserstoffstrom geglüht, worauf es ein völlig homogenes tiefschwarzes Pulver darstellte. Dasselbe entwickelte mit Salmiaklösung und mit verdünnten Säuren lebhaft Wasserstoffgas von sehr unangenehmem Geruch, erlitt aber dabei keinen merkbaren Angriff, wenigstens veränderte es weder die Farbe, noch ging Zirkonium in Lösung. Um es von dem offenbar vorhandenen überschüssigen Magnesium zu befreien, wurde es mehrere Stunden lang mit gesättigter Salmiaklösung gelinde erwärmt und sodann unter Zuhülfenahme der Luftpumpe erst mit Wasser, dann mit Alkohol, zuletzt mit Aether ausgewaschen, worauf man es nach oberflächlichem Abtrocknen im Wasserstoffstrom auf 120° erhitzte. Trocknung an der Luft erwies sich als unmöglich, weil sich das Pulver beim gelinden Erhitzen im Luftbade entzündete und rasch zu Zirkoniumdioxid verglimmte.

¹⁾ Phipson, Compt. rend. 61. 745.

Die so erhaltene Substanz war schwarz, abfärbend und leicht entzündlich, nahm aber bei der Verbrennung nur um 13.25 pCt. an Gewicht zu, was darauf hindeutete, dass das Zirkonium in Gestalt von Monoxyd (berechnete Zunahme 15.00 pCt.) und nicht im elementaren Zustande (berechnete Zunahme 35.20 pCt.) darin enthalten sein konnte. Es ergab sich aber ferner, dass dem Verglimmen der Substanz das deutliche Auftreten einer Wasserstoffflamme voranging, dass man es also auch hier, ähnlich wie bei Silicium und Titan, mit einer wasserstoffhaltigen Verbindung zu thun habe. Die Bildung einer solchen setzt aber das Vorhandensein von nascirendem Wasserstoff, also von freiem Magnesium oder Zirkoniummagnesium im ursprünglichen Glühproducte voraus und deshalb wurde die Reduction der Zirkonsäure unter gefissentlicher Anwendung eines Magnesiumüberschusses wiederholt, im Uebrigen aber unter Anlehnung an die von Geuther angegebene Darstellungsweise des Siliciumoxyds wie folgt verfahren:

Ein sehr fein zerriebenes, inniges Gemisch von 122 Gewichtstheilen (1 Mol.) Zirkoniumdioxyd und 96 Gewichtstheile (4 At.) Magnesium wurde in eine Röhre aus strengflüssigem Kaliglas gebracht und darin unter Ueberleiten von Wasserstoff eine halbe Stunde lang zum vollen Rothglühen erhitzt. Das so erhaltene, im Wasserstoffstrom erkaltete schwarze Pulver vertheilte man in Wasser von 0° und liess sodann unter steter äusserlicher Abkühlung mit Eis aus einem Tropftrichter sehr langsam Chlorwasserstoffsäure bis zum schliesslichen Vorwalten einfließen. Das Gas, welches sich hierbei entwickelte, bestand der Hauptsache nach aus Wasserstoff; es brannte mit farbloser, nicht leuchtender, rauchfreier Flamme, die auf kaltem Porzellan keine Flecken erzeugte, wie sich auch beim Passiren des Gases durch eine glühende Röhre keine Ausscheidung wahrnehmen liess. Doch war der Geruch des Gases auffallend unangenehm und in Silberlösung erzeugte dasselbe einen theils dunkelfarbigen, theils graugelben Niederschlag, der mit der Bildung einer spiegelnden Ablagerung auf der Oberfläche des Glasgefässes verbunden war. Dieser Niederschlag löste sich in Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung und Rücklassung einer sehr geringen Menge eines lebhaft gelb gefärbten Pulvers, dessen chemische Natur noch nicht festgestellt werden konnte. In der Lösung des Niederschlages konnte Zirkonium zwar nicht nachgewiesen werden, aber das ganze Verhalten des Gases und namentlich sein auffallender Geruch machen es wahrscheinlich, dass demselben ein gasförmiger Zirkoniumwasserstoff in geringer Menge anhaftete.

Bei der beschriebenen Behandlung des Reductionsproductes mit Chlorwasserstoffsäure ging nur Magnesium in Lösung und alles Zirkonium blieb im Rückstande. Dieser Rückstand zeigte sehr feine Vertheilung, setzte sich deshalb ziemlich langsam aus der Flüssigkeit

ab und musste unter Anwendung der Luftpumpe abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen werden, weil er mit blossem Wasser trübe durch's Filter ging. Die anhaftende Salzsäure konnte man hierauf durch Alkohol und diesen wieder durch Aether verdrängen, worauf das Pulver nach Verdunstung des Aethers an der freien Luft im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

Der so erhaltene Körper war von schwarzer Farbe und wurde von Säuren selbst in der Wärme so gut wie nicht angegriffen, dagegen entwickelte er mit Kalilauge langsam, beim Erwärmen lebhaft, Wasserstoff, ohne dass sich jedoch sein Aeusseres geändert hätte oder Zirkonium in Lösung gegangen wäre. Beim gelinden Erhitzen des Pulvers an der Luft trat Entzündung und Verglimmen zu weissem Zirkoniumdioxyd ein, doch ging unter schwachem Geräusch dem Verglimmen das Auftreten einer nichtleuchtenden Wasserstoffflamme voraus, die sich rasch über die ganze Oberfläche der Substanz ausbreitete und ebenso rasch wieder verschwand, nachdem sich letztere daran entzündet hatte. Besonders schön war die Erscheinung zu sehen, wenn man etwa 1 g des Pulvers in einem Porzellanschiffchen im Sauerstoffstrom derart erhitzte, dass zunächst nur die strahlende Wärme vom Schiffchenende aus darauf einwirken konnte. Es erhob sich dann plötzlich unter kurzem Schläge aus dem Schiffchen eine ausgehende, nicht leuchtende, aber deutlich grün gefärbte Flamme, die mit so grosser Heftigkeit abbrannte, dass der Sauerstoffstrom einen Augenblick ins Stocken kam. Aber kaum entstanden, war sie auch schon wieder verschwunden und nun erst begann das eigentliche flammenlose Verglimmen der Substanz zu weisser Zirkonerde.

Es lag hier sichtlich eine wasserstoffhaltige Verbindung des Zirkoniums vor, die dem beschriebenen Verhalten nach zu urtheilen, schon bei gelinder Erhitzung unter Wasserstoffabspaltung zerfällt. Das zeigte sich auch, als man die Substanz in ein einseitig zugeschmolzenes Glasröhrchen brachte, dieses sodann mit Kohlensäuregas füllte, mit einer Gasbürette in luftdichte Verbindung setzte und nun den Rohrinhalt allmählich zum Glühen erhitzte. Es entwich dann Wasserstoff, den man in der Bürette zur Absperrung und hinterher zur Entzündung bringen konnte, wobei er mit grüner Flamme verbrannte. Auch machte sich beim Erhitzen ein schwacher Thaubeschlag bemerkbar, doch konnte dieser nicht wohl von hygroskopischem Wasser herrühren, weil das Pulver bei 110° im Wasserstoffstrom so gut wie keine Gewichtsabnahme erfuhr. Die Wasserbildung scheint demnach mit der Zersetzung der Verbindung beim Glühen im Zusammenhange zu stehen. Nach erfolgter Erhitzung unter Luftabschluss war das wieder erkaltete Pulver so entzündlich geworden, dass es beim Ausschütten an der Luft einen glänzenden Funkenregen bildete.

Die Analyse der Substanz erfolgte durch Verbrennung derselben im Sauerstoffstrom bei vorgelegtem Kupferoxyd und Aufsaugung des gebildeten Wassers im gewogenen Chlorcalciumrohr. Nach erfolgter Verbrennung ermittelte man die Gewichtszunahme des Schiffchens und berechnete aus derselben unter Abzug des entwichenen Wasserstoffes die Menge des aufgenommenen Sauerstoffes, worauf das Zirkoniumdioxyd mit saurem schwefelsaurem Kalium geschmolzen, das Zirkonium aus der wässrigen Lösung der Schmelze durch Ammoniak abgeschieden und im Filtrat das vorhandene Magnesium bestimmt wurde.

1.2866 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.0960 g Wasser und nahmen 0.1287 g Sauerstoff auf. Erhalten wurden 1.4260 g magnesiumhaltiges Zirkoniumdioxyd, welches 0.0092 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gab.

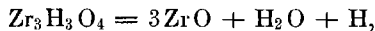
Unter der Annahme, dass das gefundene Magnesium als zirkonsaures Magnesium, MgZrO_3 , vorhanden sei, berechnet sich das Ergebniss der Analyse, wie folgt:

Zr	79.93
H	0.83
O	18.21
MgZrO_3	1.03
	100.00

Dies führt nach Abzug des zirkonsauren Magnesiums auf die Formel $\text{Zr}_3\text{H}_3\text{O}_4$, welche erfordert:

		Berechnet	Gefunden
3Zr	271.20	80.23	80.76
3H	3.00	0.89	0.84
4O	63.84	18.88	18.40
	338.04	100.00	100.00

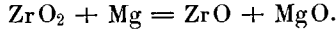
Um Klarheit über die Art der Zersetzung zu erlangen, welche die Substanz in höherer Temperatur erfährt, wurde eine gewogene Menge derselben in oben beschriebener Weise unter Luftabschluss erhitzt und das entweichende Wasserstoffgas gemessen. Hierbei lieferte 1 g 27.19 ccm (corr.) Wasserstoff. Vielleicht erfolgt der Zerfall nach der Gleichung:



in welchem Falle 1 g der rein gedachten Verbindung 33.03 ccm Wasserstoff hätte liefern müssen. Doch möge das nur als Vermuthung ausgesprochen werden, wie denn überhaupt die vorbeschriebenen Versuche als Orientirungsversuche gelten sollen und unbedingt der Wiederholung bedürfen. Ein weiteres Eingehen auf die gemachten Wahrnehmungen würde mich zu weit vom nächsten Ziele abgelenkt haben und nothgedrungen musste ich mich mit dem Nachweis begnügen,

dass Zirkonium wie Titan im Stande sind, den Siliciumoxyden ähnliche wasserstoffhaltige Verbindungen zu bilden.

Es blieb nun noch übrig, festzustellen, ob sich Zirkonsäureanhydrid unter Erhitzung mit Magnesium im Zirkoniummonoxyd, ZrO , überführen lasse nach dem Vorgange:



Als ein Gemenge von 122 Gewichtstheilen (1 Mol.) Zirkonsäureanhydrid und 24 Gewichtstheilen (1 At.) Magnesium im Wasserstoffstrom erhitzt wurde, erfolgte unter wallender Bewegung ein deutlich rothes Erglühen und gleichzeitig gelangte etwas Magnesium zur Verdampfung. Die Reaction war ungleich lebhafter, als die bei Anwendung von 2 Atomen Magnesium beobachtete, was dafür spricht, dass grössere Mengen Magnesium einfach verdünnend wirken, nicht aber zur Bildung von Zirkoniummagnesium Anlass geben. Das erhaltene schwarze Pulver musste nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom noch mit Kohlensäuregas behandelt werden, weil es sich anderenfalls leicht an der Luft entzündete. Es entwickelte mit Salmiaklösung sehr wenig unangenehm riechendes Wasserstoffgas und wurde weder in der Kälte noch bei stundenlangem Erwärmen mit Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser wesentlich angegriffen. Hatte man es durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure von seinem Magnesiumgehalte befreit, so liess es sich unter Anwendung der Luftpumpe mit salzsäurehaltigem Wasser, auswaschen, worauf man dieses durch Alkohol, letzteren aber durch Aether verdrängen konnte. Das im Vacuum getrocknete Pulver war tiefschwarz, entzündete sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, verglimmte aber beim Erhitzen zu Zirkoniumdioxyd, ohne dass sich dabei die Bildung einer Wasserstoffflamme gezeigt hätte. Als salzfähige Base dürfte das Zirkoniummonoxyd, seinem Verhalten gegen Säuren nach zu schliessen, nicht zu betrachten sein.

Freiberg (Sachsen), den 8. August 1890.

Laboratorium der Kgl. Bergakademie.
