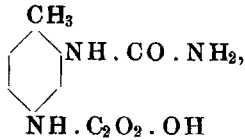


sehr leicht in Weingeist, weniger in Wasser lösen. Die wässrige Lösung schmeckt schwach süß. — Durch Einwirkung von weingeistigem Ammoniak wird die Urethangruppe nicht in die Uramidgruppe übergeführt.

Uramidotolyloxamsäure,



kann aber leicht direct erhalten werden, wenn man fein gepulverte Amidotolyloxamsäure in Wasser suspendirt und etwas mehr als 1 Mol. Kaliumcyanat zufügt. Aus der Lösung des Kaliumsalzes scheidet Salzsäure die Uramidosäure ab, und durch Umkrystallisiren aus kochendem wässrigen Alkohol wird sie als farbloses, in Wasser wenig lösliches Krystallpulver erhalten. Sie schmilzt bei 203°. In gleicher Weise wird auch aus Amidotolyloxamäthan der Aethyläther der Uramidotolyloxamsäure erhalten.

Florenz. Universitätslaboratorium.

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

[Vierte Abhandlung, Fortsetzung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

5. Cerium.

Die Fortsetzung der unter dem vorstehenden Titel erscheinenden Veröffentlichungen hat eine Verzögerung erfahren, weil das Studium der aus der Reduction des Ceroxyds durch Magnesium hervorgehenden Producte ganz ungewöhnliche Schwierigkeiten mit sich brachte. Und doch erschien dasselbe in Rücksicht auf die Stellung, welche das Gesetz der Periodicität dem Cerium in der Reihe der Elemente anweist, ganz besonders wichtig, denn mit seiner Hilfe musste sich feststellen lassen, ob zwischen dem Cerium und den verwandten Gliedern der vierten Gruppe ein Gleichverhalten oder doch eine Analogie derart bestehe, dass sich die Einreihung des Cers in das natürliche System in der jetzt gebräuchlichen, durch sein Atomgewicht bedingten Weise rechtfertigen lasse. Besonders galt es, zu ermitteln,

ob das Cerium befähigt sei, Wasserstoffverbindungen zu bilden, wie solche nicht allein Kohlenstoff und Silicium, sondern in gewissem Sinne auch Titan und Zirkonium liefern.

Das zu den nachbeschriebenen Versuchen verwendete Ceroxyd war nahezu, wenn auch nicht absolut, von einem Gehalte an Lanthan und Didym befreit worden und durfte jedenfalls als für seinen Zweck hinlänglich rein betrachtet werden. Dasselbe war lichtreihfarbig und nahm beim Glühen im Wasserstoffstrom schmutzig graugrüne Farbe an. Die dabei eintretende Gewichtsabnahme betrug nur 0.93 pCt., was höchstens auf die Bildung eines intermediären Oxyds (Ce_2O_3 , $4 CeO_2$), keinesfalls aber auf diejenige von Cersesquioxyd hindeutet, welche letztere einer Gewichtsabminderung um 4.63 pCt. gleichkommen würde. Nach Beringer¹⁾ beträgt die Abnahme, welche reines Ceroxyd beim Glühen im Wasserstoffstrom erfährt, 1.176 pCt., nach Rammelsberg²⁾ 4.70 pCt., nach Bunsen³⁾ vollzieht sich die Grünfärbung ohne Gewichtsabnahme.

Ohne auf das Widersprechende dieser Angaben näher einzugehen, kann ich nur die Beobachtung Rammelsberg's bestätigen, derzufolge das durch Reduction mit Wasserstoff erhaltene graugrüne Pulver ungemein empfindlich gegen die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs ist, denn es geht selbst nach längerem Verweilen in Kohlensäuregas an der Luft augenblicklich, unter deutlich wahrnehmbarer, wenn auch mässiger Erhitzung und unter Zurückerlangung des ursprünglichen Gewichtes in isabellgelbes Ceroxyd über, welches erst beim Glühen unter Luftzutritt Rehfärbung annimmt, ohne dass dabei eine weitere wesentliche Gewichtsvermehrung einträte.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass das Reductionsproduct, welches durch Erhitzung von Ceroxyd im Wasserstoffstrom bis zum Rothglühen erhalten wird, nicht das Sesquioxyd ist, ja es erscheint fraglich, ob man diese von Beringer⁴⁾ als gelblich, von A. E. Nordenskjöld⁵⁾ als farblos beschriebene Verbindung in reinem Zustande überhaupt kennt.

An Stelle des Wasserstoffs kann man sich behufs Erlangung des vorerwähnten intermediären Oxyds auch des Magnesiums als Reductionsmittel bedienen. Ein feingeriebenes Gemenge von 1032 Gew.-Thln. (6 Mol.) Cerdioxyd und 24 Gew.-Thln. (1 At.) Magnesium geht beim Erhitzen in einem luftleer gepumpten Glasrohr unter ganz schwacher Glüherscheinung in das vorbeschriebene, graugrüne bis

¹⁾ Beringer, Gmelin, Handb., 5. Aufl., Bd. II, S. 239.

²⁾ Rammelsberg, Gmelin-Kraut, Handb., 6. Aufl., Bd. II, Abth. 1, S. 505.

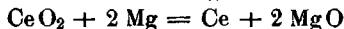
³⁾ Bunsen, ebendas. S. 507.

⁴⁾ Beringer, Ann. Chem. Pharm. 42, 134.

⁵⁾ A. E. Nordenskjöld, Pogg. Ann. 114, 616.

graublaue Pulver über, welches sich gleich diesem an der Luft unter Gelbfärbung und Erwärmung sofort wieder oxydirt.

Im Uebrigen war das Verhalten des Magnesiums dem Ceroyd gegenüber das denkbar interessanteste, wenn auch sein Studium mit zahlreichen Irreführungen und recht viel vergeblicher Mühe verbunden gewesen ist, worüber in nachstehendem Berichte kurz hinweggegangen werden möge. Die Reduction des Ceroyds durch Magnesium tritt schon bei mässigem Erhitzen ein und sie vollzieht sich, welches Mischungsverhältniss man auch — selbstverständlich innerhalb gewisser Grenzen — anwenden möge, unter lebhaftem Aufglühen, begleitet von starker Magnesiumverdampfung. Letztere pflegt in der Regel etwa 30 pCt. zu betragen, sie kann aber auch noch höher steigen. Man ermittelte sie in jedem einzelnen Falle auf die Weise, dass man sich zunächst der theoretischen Magnesiummenge zur Reduction bediente und sodann die Gewichtszunahme bestimmte, welche das Reductionsproduct beim hinterherigen Erhitzen an der Luft durch Oxydation zu Cerdioxyd erfuhr. Aber auch bei Anwendung eines der Magnesiumverdampfung entsprechenden Ueberschusses am Reductionsmittel wollte es, wenn man die Erhitzung des Gemenges in einem Wasserstoffstrom vornahm, in der Regel nicht gelingen, ein Product von gleichmässiger Beschaffenheit zu erhalten und ganz besonders dann nicht, wenn man, die Darstellung niederer Oxyde anstrebend, mit beschränktem Magnesiumzusatz arbeitete. Der Inhalt eines und desselben Schiffchens wies dann bisweilen die verschiedensten Farben auf, die zwischen leuchtendem Gelb, lebhaftem Olivengrün und dunklem Roth zu wechseln pflegten. Verstärkte man den Magnesiumzusatz so weit, dass er unter Berücksichtigung der Magnesiumverdampfung zur vollständigen Bindung des im Ceroyd enthaltenen Sauerstoffs ausreichen musste, oder wendete man ihn im Ueberschuss an, so erhielt man allerdings ein gleichmässig braunroth gefärbtes Product, aber die Beschaffenheit desselben liess es in hohem Grade zweifelhaft erscheinen, dass hier das Element Cerium vorliege, vielmehr schien man es mit einem noch unbekanntem Oxyd desselben, vielleicht dem Monoxyd, zu thun zu haben. Um zunächst hierüber zur Klarheit zu gelangen, ging man von der Gleichung:



aus, bereitete sich demgemäss ein höchst inniges Gemenge von 172 Gew.-Thln. (1 Mol.) Ceroyd und 48 Gew.-Thln. (2 At.) Magnesium und unterwarf dasselbe der Erhitzung im Wasserstoffstrom. Hierbei zeigte sich, dass das Magnesium nicht allein vollständig aufgebraucht wurde, sondern dass das Product beim Erwärmen mit Salzsäure auch noch einen beträchtlichen Antheil unveränderten Cerdioxyds hinterliess. Klare Lösung trat erst ein, wenn man den Magnesiumzusatz um etwa ein Drittel, also um den der Magnesiumverdampfung entsprechenden

Betrag oder auch noch weiter erhöhte, eine Wahrnehmung, welche die vermuthete Bildung von Monoxyd ausschloss und sichtlich auf die totale Reduction des Cerdioxyds hindeutete.

Die Erhitzung des Gemenges von Cerdioxyd und Magnesium darf, wenn die Heftigkeit der Reaction sich nicht bis zum theilweisen Fortschleudern der Masse steigern soll, in nicht zu grossem Maassstabe vorgenommen werden. Man vertheilt das Gemenge auf eine Anzahl Porzellanschiffchen, deren jedes etwa 5 g davon fasst, schiebt diese in eine Verbrennungsröhre und erhitzt sie zunächst gelinde in einem Strom von trockenem Wasserstoffgas. Anfänglich tritt unter Hellerfärbung geringe Wasserbildung ein; sobald diese vorüber ist, beginnt man bei sehr lebhaftem Wasserstoffstrom ein Schiffchen nach dem anderen mit voller Brennerflamme zu erhitzen, den Eintritt der Reaction jedesmal abwartend, bevor man mit der Erhitzung weiter vorwärts schreitet. Es äussert sich diese Reaction in einem lebhaften, rasch verlaufenden Aufglühen, begleitet von starker, die Schwärzung des Glasrohrs verursachender Magnesiumverdampfung.

Das so erhaltene Product musste man vollständig im Wasserstoffstrom erkalten lassen, weil es andernfalls zur Selbstentzündung neigte. Es besass tief braunrothe Farbe, derjenigen des geglühten Eisenoxyds vergleichbar, wurde durch kaltes Wasser nicht verändert, entwickelte aber beim Erwärmen damit lebhaft Wasserstoff und ging nach und nach in ein weisses Hydroxyd über. In Chlorwasserstoffsäure, auch in sehr verdünnter, löste sich die Substanz unter heftigster Wasserstoffentwicklung in kurzer Zeit und namentlich schnell beim Erwärmen, zu farblosem Ceresquichlorid. Gesättigte Salmiaklösung bewirkte ebenfalls Wasserstoffentwicklung, liess aber den rothen Körper anscheinend unverändert, sobald man für äusserliche Abkühlung sorgte. Es stand deshalb zu hoffen, dass es mit ihrer Hilfe gelingen werde, der hier vorliegenden Cerverbindung den Gehalt an beigemengter Magnesia zu entziehen und sie zu isoliren. Das Verfahren hierbei war im Allgemeinen derart, dass man die Salmiaklösung auf -15 bis -20° abkühlte und das braunrothe Pulver in kleinen Portionen unter stetem Umrühren in dieselbe eintrug. Unter gelinder Gasentwicklung vertheilte es sich darin zu einer dunkelrothen Emulsion, die sich nur langsam abklärte, sodass sie erst nach Ablauf mehrerer Stunden filtrirt werden konnte, während welcher Zeit sie fortwährend bei der niedrigen Anfangstemperatur erhalten wurde. Das Filtriren, welches von zeitweiligem Aufwallen von Glasblasen begleitet war, musste unter Anwendung der Luftpumpe geschehen; das Auswaschen erfolgte erst mit Eiswasser, dann mit abgekühltem Alkohol, zuletzt mit Aether. Als man aber hierauf versuchte, den Aether durch fortgesetztes Saugen zur Verdunstung zu bringen, gerieth der Trichterinhalt mit einem Male in blendendes

Glühen, welches mehrere Minuten lang anhielt, indem es sich durch die ganze Masse fortpflanzte, worauf sich diese in Cerdioxyd umgewandelt zeigte. Dem eigentlichen Erglühen ging deutlich sichtbar die Bildung einer nichtleuchtenden Wasserstoffflamme voraus, sodass die Erscheinung an die beim Zirkonium¹⁾ beobachtete gemahnte.

Man wiederholte jetzt die Bereitung in der gleichen Weise, unterliess aber das Auswaschen mit Alkohol und Aether und brachte nach möglichstem Absaugen des anhaftenden Wassers die schwach feuchte Substanz, deren Menge in diesem Falle etwa 15 g betrug, in einen mit Schwefelsäure beschickten Exsiccator, den man luftleer pumpte und in welchem man sie bei gewöhnlicher Temperatur der Trocknung überliess. Am nächsten Tage zeigte sich jedoch, dass der Deckel des Exsiccators mit Gewalt abgeschleudert und zertrümmert war, während das Pulver, wenigstens theilweise, Verbrennung zu Cerdioxyd erfahren hatte. Es lässt sich das nur durch die Annahme erklären, dass sich während des Trocknens Wasserstoff entwickelt hatte, durch dessen Druck der Exsiccatordeckel gehoben wurde, wobei Luft zu der bereits nahezu trockenen Substanz gelangte und deren theilweise Entzündung sowie die Entflammung des entstandenen Knallgases eintrat.

Man war deshalb gezwungen, bei späteren Bereitungen wieder zur Verdrängung des anhaftenden Wassers durch Alkohol und Aether zurückzukehren, nur mit der Abänderung, dass man den Aether nicht auf offenem Filter, sondern im geschlossenen, luftleer gepumptem Exsiccator zur Verdunstung brachte. Nach mehrtägiger Fortsetzung des Trocknens über Schwefelsäure liess man Kohlensäure in den Exsiccator treten und benahm auf diese Weise dem Präparate die Selbstentzündlichkeit. Versäumte man das, öffnete man vielmehr den Exsiccator unmittelbar, sodass Luft zutreten konnte, so erhielt die Oberfläche der Substanz sofort grüne Flecken, die sich unter Erwärmung rasch ausbreiteten, wobei Wasserdampfbildung eintrat und in einem Falle sogar durch Entzündung frei werdenden Wasserstoffes eine kleine Explosion stattfand.

Die so erhaltene Substanz besass nach dem Trocknen nicht mehr die lebhaft dunkelrothe Farbe, die sie unter der Flüssigkeit und auch noch auf dem Filter gezeigt hatte, sondern sie erschien graubraun, was auf eine während des Trocknens eingetretene Veränderung hindeutete. Sie schäumte beim Uebergiessen mit Chlorwasserstoffsäure unter heftiger Wasserstoffentwicklung auf und konnte beim Aufwerfen auf concentrirte Säure sogar zur Entzündung gelangen. Die entstehende Lösung enthielt das Cer als Sesquichlorid. In einem Porzellantiegel rasch erhitzt, gab das Pulver zunächst eine den

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2666.

Tiegel erfüllende Wasserstoffflamme und gleich darauf trat lebhaftes Verglimmen zu Cerdioxyd ein. Bei gelinder Erhitzung im Sauerstoffstrom entstand eine blendend leuchtende Flammerscheinung, die den über dem Schiffchen befindlichen Theil der Verbrennungsröhre völlig ausfüllte, worauf ruhiges, flammenloses, aber intensives Erglügen des Pulvers eintrat. Erhitzte man endlich die Substanz im einseitig geschlossenen Glasrohr, so beobachtete man ein so reichliches Entweichen von Wasserstoffgas, dass man Letzteres an der Rohrmündung entzünden konnte. Der verbleibende Rückstand war dunkelfarbig und verbrannte beim Ausschütten an der Luft mit hellem Funkensprühen. Beim längeren Aufbewahren des Pulvers im Exsiccator wurde seine Farbe durch Oxydation desselben immer heller und im gleichen Maasse schien sich sein Wasserstoffgehalt zu vermindern.

Das Wasserstoffvolumen, welches die Substanz beim Erhitzen unter Luftabschluss lieferte, pflegte demjenigen gleich zu sein, welches man durch deren Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure erhielt, aber es erwies sich bei der Untersuchung der von verschiedenen Bereitungen herrührenden Producte als ein überaus wechselndes und schwankte pro Gramm Substanz zwischen 45.90 und 71.61 ccm. Es war eben auf dem vorbeschriebenen Wege überhaupt nicht möglich, ein Product von constanter Zusammensetzung zu erhalten, offenbar weil schon während des Trockneus Veränderung eintrat. So wie der Wasserstoffgehalt variierte, war das Gleiche beim Gehalt an Cer und Magnesium der Fall. Aus diesem Grunde würde es zwecklos sein, das Ergebniss der in grosser Anzahl durchgeführten Analysen hier mitzutheilen, nur möge bezüglich des nie fehlenden Magnesiumgehaltes erwähnt werden, dass dieser, wie besondere Untersuchungen dargethan haben, immer nur in Gestalt von mechanisch beigemengtem Magnesiumoxyd, nicht aber als freies Magnesium, als Cermagnesium oder in Form einer salzartigen Verbindung, also eines cersauren Magnesiums, zugegen gewesen sein kann. Denn wenn auch geglähte Magnesia von kochender Salmiaklösung leicht gelöst wird, so greift kalte sie doch nur langsam und spärlich an und man darf sich deshalb nicht wundern, wenn ein grosser Theil des bei der Reduction entstandenen Magnesiumoxyds ihrer Einwirkung widerstanden hat. Verbindungen, welche man als cersaure Salze bezeichnen könnte, scheinen aber überhaupt nicht zu existiren, wenigstens verwandelten sich Niederschläge, die man nach dem den Formeln $MgCeO_3$ und Mg_2CeO_4 entsprechenden atomistischen Verhältniss durch gemeinsame Fällung gemischter Cer- und Magnesiumlösungen mit Kalilauge dargestellt hatte, beim Glühen in blosse Gemenge von Cerdioxyd und Magnesia, denen man letztere durch Salmiaklösung ganz oder auch nur theilweise zu entziehen vermochte, je nachdem man dieselbe in der Wärme oder in der Kälte einwirken liess. Was endlich die

Bildung von Cermagnesium anbetrifft, so erscheint diese um deshalb ausgeschlossen, weil, wenn sie eingetreten wäre, ein Theil des Ceroxyds wegen Mangel an Reductionsmittel unverändert hätte bleiben müssen, in welchem Falle das Product sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure nicht klar gelöst haben würde.

Wenn nun auch die im Vorstehenden mit möglichster Kürze beschriebenen, in Wirklichkeit sehr umfassenden und langwierigen Untersuchungen keine befriedigende Aufklärung über die Natur des in Rede stehenden Körpers gegeben hatten, so war doch durch sie dargethan worden, dass das Cerium im Stande sei, ähnlich dem Titan und dem Zirkonium eine wasserstoffhaltige Verbindung zu liefern. Es war bis dahin angenommen worden, dass der bei der Einwirkung von Salmiaklösung auf das rothe Reductionsproduct entstehende nascirende Wasserstoff durch Anlagerung zur Bildung jener Verbindung Anlass gegeben habe. Ob Letztere eine binäre, nur aus Cer und Wasserstoff bestehende, oder eine ternäre, auch Sauerstoff enthaltende sei, hatte sich, weil offenbar Veränderung durch Oxydation eingetreten war, wie bereits gesagt, nicht feststellen lassen. Befremdlich erschienen dabei die Eigenschaften und das Verhalten des Reductionsproducts, in welchem man, wenn vorstehende Auffassung zutreffen sollte, das Vorhandensein von elementarem Cerium hätte annehmen müssen. Das war aber um deshalb wenig glaubhaft, weil dem durch andere Reductionsmittel, z. B. Natrium, abgeschiedenen pulverförmigen Cerium graue, nicht aber die hier beobachtete auffallend rothe Farbe zukommt und weil sich Jenes fernerhin verhältnissmässig leicht in regulinische Form überführen lässt, während der hier vorliegende, allerdings mit Magnesia gemengte Körper, wenn man ihn unter einer Decke von Kochsalz oder Cyankalium im Windofen erhitzte, selbst bei Weissgluth keine Schmelzung erfuhr.

Nachdem alle Versuche, den mehrerwähnten braunrothen Körper von seinem Magnesiagehalte zu befreien und die bei seiner Behandlung mit Salmiaklösung anscheinend entstehende wasserstoffhaltige Verbindung unverändert zu isoliren, fehlgeschlagen waren, wurde bei der Reduction einer etwas grösseren Menge Ceroxyd durch Magnesium die Wahrnehmung gemacht, dass im Augenblick der Reaction der Wasserstoffstrom ein sehr lebhafter sein müsse, wenn nicht vom offenen Ende des Verbrennungsrohres aus Luft in dasselbe schlagen sollte. Zündete man, um besser beobachten zu können, das entweichende Wasserstoffgas an, so dass es an der Rohrmündung eine grosse Flamme bildete, so verschwand diese Flamme regelmässig in dem Augenblicke, wo das Erglühen des Gemenges eintrat, um sich erst, wenn dieses vorüber war, allmählich wieder einzustellen. Im weiteren Verfolg dieser merkwürdigen Erscheinung ergab sich die gewiss sehr

interessante Thatsache, dass ein in der Reduction begriffenes Gemenge von Cerdioxyd und Magnesium mit grösster Begierde Wasserstoff absorbirt und dass der entstehende rothbraune Körper selbst schon die gesuchte Wasserstoffverbindung des Ceriums ist, diese also nicht erst bei der hinterherigen Behandlung mit Salmiaklösung entsteht.

Mit dieser Erkenntniss war nun ein vollkommen veränderter Standpunkt gewonnen worden; nicht der Wasserstoff, sondern das Cerium muss sich im Zustande des Freiwerdens befinden, wenn die chemische Vereinigung beider Elemente erfolgen soll. Sie vollzieht sich dann bei einer weit über dem Verdampfungspunkte des Magnesiums liegenden Temperatur, bei heller Glühhitze, und lässt sich sehr schön zur Anschauung bringen, wenn man verfährt, wie folgt:

Man bereitet sich ein inniges Gemenge von 172 Gew.-Thln. aus oxalsaurem Cer dargestellten Cerdioxyd und 64 Gew.-Thln. Magnesium, bringt davon etwa 20 g in die Mitte eines Rohrs aus strengflüssigem Glase und erhitzt dasselbe in einem trockenen Wasserstoffstrome zunächst solange gelinde, bis die Wasserbildung aufgehört hat und der anfänglich entstandene Wasserbeschlag vollkommen entfernt ist. Sodann verschliesst man das Ende der Röhre mit Kautschukpfropfen und Quetschhahn, öffnet aber dagegen den Hahn des Kipp'schen Apparates vollständig, wobei natürlich kein Gas entweichen kann. Nun lässt man rasch und plötzlich die volle Hitze eines einreihigen, mehrflammigen Gasbrenners auf den Röhreninhalt wirken, um die Reduction einzuleiten, und beobachtet dabei, wie in dem Momente, in welchem das Aufglühen erfolgt, trotz geschlossener Rohrmündung ein rapider Wasserstoffstrom aus dem Entwicklungsapparate durch die vorgelegten Wasch- und Trockenflaschen in das glühende Rohr stürzt, um von dessen Inhalt verschluckt zu werden. Diese Wasserstoffabsorption verlangsamt sich zwar sehr schnell, hält aber doch noch einige Zeit an, ja sie belebt sich, wenn man nach etwa fünf Minuten die Erhitzung abmindert und schliesslich unterbricht, im ersten Stadium der Abkühlung auf's Neue, ist aber dann bald beendet. Es absorbiren unter solchen Verhältnissen die angewendeten 20 g der oben genannten Mischung über $1\frac{1}{2}$ L Wasserstoffgas.

Wie bereits oben erwähnt worden ist, muss das Reductionsproduct vollkommen im Wasserstoff erkalten, bevor man es an die Luft bringt, weil es sich sonst freiwillig zu entzünden vermag. Es ist schwach gesintert, von tief braunrother Farbe und zeigt an der Oberfläche nicht selten tröpfchenartige Gebilde, deren Entstehung, da die Substanz selbst nicht schmelzbar ist, nur durch vorgängige Schmelzung eines Theiles des in der Reductionswirkung begriffenen Magnesiums erklärt werden kann. Dieser Körper ist nun, nachdem man ihn zerrieben und gemischt hatte, wiederholt und, wenn auch von verschie-

denen Bereitungen stammend, immer mit dem nämlichen Erfolge analysirt worden. Er enthält das Cer der Hauptsache nach in Gestalt von Cerwasserstoff, CeH_2 , gemengt mit wenig unverändert gebliebenem Ceroxyd und mit Magnesia, welche letztere man ihm nicht entziehen kann, ohne ihn selbst zu verändern. Bei der Analyse wurde die Substanz in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniumchlorid versetzt, das Cerium als oxalsaures Salz abgeschieden und dieses in Ceroxyd übergeführt. Das im Filtrat enthaltene Magnesium bestimmte man in bekannter Weise als Pyrophosphat. Der Gehalt an Wasserstoff wurde durch Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom bei vorgelegtem Kupferoxyd und Auf- fangung des gebildeten Wassers im Chlorcalciumrohr ermittelt, der Sauerstoffgehalt ergab sich aus der Differenz. Es möge genügen, das Ergebniss nur einer der durchgeführten Analysen aufzuführen:

0.3806 g Substanz gaben 0.2832 g CeO_2 und 0.3964 g $Mg_2P_2O_7$.

1.6358 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.1093 g H_2O .

Ce	60.57
H	0.74
Mg	22.77
O	15.92
	100.00

Berechnet man die auf das durchweg als Oxyd vorhandene Magnesium entfallende Sauerstoffmenge und subtrahirt dieselbe vom gefundenen Gesammtsauerstoff, so ergibt sich der an das Cerium gebundene Sauerstoff und damit einestheils die Menge des unverändert verbliebenen Ceroxyds, andererseits die als Wasserstoffverbindung vorhandene Ceriummenge. So erhält man folgende Zusammensetzung:

Ce	56.22	} = 57.06 CeH_2 .
H	0.74	
CeO_2	5.22	
Mg O	37.72	
	100.00	

Bringt man ferner Cer- und Magnesiumoxyd als mechanische Beimengungen in Abzug, so ergibt sich die Zusammensetzung des Cerwasserstoffs, wie folgt:

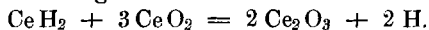
		Berechnet	Gefunden
Ce	139.9	98.59	98.70 pCt.
2 H	2.0	1.41	1.30 »
	141.9	100.00	100.00 pCt.

Das rothe cerwasserstoffhaltige Reductionsproduct lässt sich schon durch ein brennendes Streichholz entzünden und verbrennt dann unter lebhaftem Erglühen und Bildung einer Wasserstoffflamme. Lässt man

es, nachdem man es in Pulvergestalt entzündet hatte, durch die freie Luft fallen, so entsteht eine helle Flammenerscheinung. Wirft man einen Löffel voll des Pulvers in einen glühenden Porcellantiegel, so erfüllt sich dieser sofort mit einer nichtleuchtenden Wasserstoffflamme. Besonders anschaulich vollzieht sich die Verbrennungerscheinung, wenn man die lose gesinterten Stücke, wie die Reduction im Glasrohr sie liefert, nach Art der Holzscheite neben- und übereinander schichtet und sie sodann zur Entzündung bringt. Man erhält dann vollkommen den Eindruck eines im Niederbrennen begriffenen Holzfeuers mit seiner nur noch wenig leuchtenden Flamme und der ruhig verglimmenden Holzkohle. Nur sind es hier flammender Wasserstoff und verglimmendes Cerium, welche diese Erscheinung hervorrufen, und als hellbraune Asche verbleibt ein Gemenge von Cer- und Magnesiumoxyd.

Mit salpetersauren oder chlorsauren Salzen liefert der Cerwasserstoff Mischungen, die beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit und hellem Lichte verpuffen und auch beim Aufwerfen auf rauchende Salpetersäure giebt er eine blitzartige Flammenerscheinung. In Chlorgas gebracht, entzündet er sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber beim Berühren mit einem erhitzten Drahte. Nimmt man die Erhitzung im Chlorstrom in einem Schiffchen vor, so zeigt sich mässiges Erglühen. Der Schiffcheninhalt zischt mit Wasser, giebt an dieses aber nur Chlormagnesium ab, während das Cer in Gestalt von Oxyd ungelöst zurückbleibt. Beim Kochen mit Wasser geht das braunrothe Pulver unter Wasserstoffentwicklung in weisses Hydroxyd über; Salmiaklösung entwickelt damit schon in der Kälte Wasserstoff und zeigt im Uebrigen das oben bereits beschriebene Verhalten. Chlorwasserstoffsäure bewirkt unter Aufbrausen, in der Kälte allmählich, beim Erwärmen sehr schnell, Lösung zu farblosem Cersesquichlorid; Salpetersäure verhält sich ähnlich, liefert aber einen unlöslichen Rückstand von Ceroxyd. Aus den Lösungen mehrerer Schwermetalle scheidet Cerwasserstoff das Metall ab.

Auffallend musste es erscheinen, dass der in hoher Temperatur entstandene Körper beim Erhitzen im einseitig geschlossenen Glasrohr so reichlich Wasserstoffgas abgab, dass man dasselbe an der Mündung des Rohrs entzünden konnte. Die Ursache hiervon ist in der Einwirkung des beigemengten und durch das vorausgegangene Zerreiben der Substanz in innige Berührung mit dem Cerwasserstoff gebrachten Ceroxyds auf Ersteren zu suchen und zwar vollzieht sich diese nach der Gleichung:



In der That erhält man, wenn man das rothe Pulver mit der berechneten Menge Ceroxyd innig zusammenreibt, das Gemenge sodann in einem mit Stickstoff gefüllten Rohre zum Glühen erhitzt und das entweichende Gas in einer Gasbürette auffängt, annähernd das aus

vorstehender Gleichung sich ergebende Volumen Wasserstoffgas, und zwar betrug die Ausbeute aus 1 g Substanz 72.70 ccm statt, wie berechnet, 74.86 ccm. Der verbliebene Rückstand besass indessen nicht die gelbe Farbe des Cersesquioxids, sondern erschien dunkel und entzündete sich an der Luft augenblicklich. In gleicher Weise vermögen auch andere Sauerstoffverbindungen, indem sie ihren Sauerstoff in erster Linie an das Cer abgeben, aus dem Cerwasserstoff Wasserstoff frei zu machen und bis zu gewissem Grade äussert diese Wirkung auch der freie Sauerstoff selbst bei gewöhnlicher Temperatur, woraus sich die Veränderung erklärt, welche das rothe Pulver bei der Aufbewahrung erfährt.

Es war nun noch die Frage offen, ob Cerdioxyd sich durch Magnesium zu metallischem Cerium reduciren lassen werde. Um das durch den Versuch zu entscheiden, musste die Anwendung eines Gasstroms überhaupt ausgeschlossen werden, denn es giebt kein Gas, welches in höherer Temperatur ohne Einwirkung auf im Freiwerden begriffenes Cer oder auf das als Reductionsmittel dienende Magnesium wäre. Anfänglich wurde versucht, das nach dem oben genannten Mischungsverhältniss bereitete Gemenge von Ceroxyd und Magnesium in einer luftleer gepumpten Röhre aus strengflüssigem Glase zu erhitzen, aber es ging diese hierbei in der Regel zu Bruch. Man bediente sich nun einer einseitig zugeschmolzenen Verbrennungsröhre von 25 cm Länge, deren offene Mündung mit einem einfach durchbohrten Kautschukpfropfen verschliessbar war und in welche die mit dem Gemenge beschickten Porcellanschiffchen eingeschoben wurden. In ihnen wurde sodann nach Verschluss der Oeffnung die Erhitzung unbekümmert um die kleine vorhandene Luftmenge vorgenommen. Anfänglich suchte man den Abschluss durch ein in den Pfropfen eingeschobenes, in Quecksilber tauchendes Knierohr zu bewirken, als aber die Erhitzung vorgenommen wurde, stürzte das Quecksilber mit Heftigkeit in die glühende Röhre, weil im Augenblick der Reaction Sauerstoff wie Stickstoff vom Magnesium aufgenommen wurden. Das aus dem hierbei zersprungenen Rohre abtropfende Quecksilber breitete sich auf der vorhandenen Schwarzblech-Unterlage gleich abtropfendem Zinnloth aus, ein Beweis dafür, dass es in ein Amalgam verwandelt worden war. An der Luft lief es glänzend gelb an, als wäre seine Oberfläche vergoldet, mit verdünnter Salzsäure entwickelte es Wasserstoff und die Untersuchung ergab, dass es kein Magnesium, sondern nur Cerium enthalte, dass somit ein Ceriumamalgam existire.

Man gab nun dem offenen Röhrende einfach einen Quetschhahnverschluss, den man jedoch bis kurz vor Eintritt der Reaction offen liess, damit die Luft sich beim Erhitzen ungehindert ausdehnen könne. Auch hier vollzog sich, als die erforderliche Temperatur erreicht war, die Reduction unter lebhaftem Erglühen und sichtlicher Magnesium-

verdampfung. Nach dem Erkalten unter Luftabschluss liess man Kohlensäure in das Rohr treten und schliesslich den Schiffcheninhalt in ein ebenfalls mit Kohlensäure gefülltes Stöpselglas fallen.

Das erhaltene Product, zu nahezu gleichen Theilen aus Cerium und Magnesiumoxyd bestehend, besass nicht die braunrothe Farbe des in der Wasserstoffatmosphäre entstandenen, sondern es erschien fast schwarz mit einem schwachen Stich in's Grüne. Es liess sich ebenfalls auf das Leichteste entzünden, verbrannte aber ohne Flammenbildung und lieferte, eben entzündet, beim Ausschütten an der Luft einen weder von Rauch- noch von Flammenbildung begleiteten blitzenden Funkenregen. Mit salpetersauren und chloresauren Salzen gab es Gemenge, die bei der Erhitzung mit intensivem Lichte verpufften. Mit kaltem Wasser entwickelte es spärlich, mit heissem lebhaft Wasserstoff, nach und nach in ein weisses Hydroxyd übergehend. Die gleiche Umwandlung bewirkte auch, jedoch ungleich rascher, Salmiaklösung. Uebergoss man das schwarze Pulver mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so trat Aufbrausen ein, gleichzeitig aber nahm dasselbe lebhaft braunrothe Farbe an, indem der nascirende Wasserstoff mit einem Theil des Ceriums zu Cerwasserstoff zusammentrat, ein Beweis dafür, dass die von Anfang an vermuthete Anlagerung von Wasserstoff in der That stattzufinden vermag. In Berührung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure entzündet sich das Pulver und ebenso erfolgt beim Aufwerfen auf rauchende Salpetersäure eine glänzende Verbrennung.

Um festzustellen, ob sich das auf solche Weise erhaltene Cerium hinterher noch mit Wasserstoff verbinden lasse, wurde ein Porcellanschiffchen mit dem schwarzen Pulver gefüllt und dasselbe unter Anwendung des oben beschriebenen Apparates in einer Wasserstoffatmosphäre zum starken Rothglühen erhitzt. Es erfolgte hierbei in der That eine zwar schwache aber doch unverkennbare Aufnahme von Wasserstoff und gleichzeitig ging die Farbe des Pulvers aus Schwarz in Dunkelbraun über. Da aber die Umsetzung zwischen Ceroyd und Magnesium meist keine ganz vollständige ist und das Reductionsproduct von dem einen wie dem anderen Körper eine geringe Menge mechanisch beigemengt enthalten kann, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass diese beim Zerreiben der Substanz neue Berührungspunkte und damit bei hinterheriger Erhitzung in Wasserstoff Gelegenheit zur Bildung einer geringen Menge Cerwasserstoff gefunden haben. Jedenfalls ist ein deutlich ausgesprochenes Bestreben des bereits im freien Zustande befindlichen Ceriums, sich in höherer Temperatur mit Wasserstoff zu verbinden, nicht zu beobachten gewesen.

Die Darstellung von Cersesquioxid (Ceroxydul), Ce_2O_3 , lässt sich durch Erhitzen von 344 Gewichtstheilen (2 Mol.) Cerdioxyd mit 24 Gewichtstheilen (1 Atom) Magnesium unter Zugabe eines weiteren Drittels der berechneten Magnesiummenge bewirken. Die Erhitzung

kann ebensowohl im geschlossenen Rohr wie in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen werden, doch wird man sicherer gehen, letztere zu vermeiden. Die Reduction erfolgt unter ruhigem Erglühen, das erkaltete Product, ein Gemenge von Cersesquioxyd mit Magnesia, besitzt lebhaft braungelbe Farbe, verglimmt beim Erhitzen an der Luft und giebt beim Einstreuen in eine Flamme einen schwachen Funkenregen. Durch Wasser wird es in der Kälte nicht verändert, beim Kochen damit geht es allmählich in weisses Hydroxyd über und rascher noch erfolgt diese Umwandlung durch kochende Salmiaklösung. Durch Chlorwasserstoffsäure wird es leicht und ohne Gasentwicklung zu farblosem Cersesquichlorid gelöst. Es reducirt die Lösungen der Edelmetalle und verwandelt sich beim Uebergiessen mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber in ein Gemenge von Silber und Cerdioxyd.

Ein Cermonoxyd, CeO , scheint nicht zu existiren. Versuche, es darzustellen, lieferten braungefärbte Producte, welche ihrem Verhalten nach Gemenge von Cer- und Cersesquioxyd waren.

6. Thorium.

Die zu den nachstehenden Versuchen verwendete Thorerde war in bekannter Weise aus Oranget dargestellt worden. Man reinigte sie durch wiederholte Umkrystallisation ihres Sulfates in der Wärme, entfernte einen kleinen, hartnäckig anhaftenden Rest Eisen durch Vorfällung mit Ferrocyankalium und versetzte die Lösung des Sulfates schliesslich mit einer zur Ausfällung des Thoriums hinreichenden Menge Oxalsäure. Oxalsaures Thorium hat allerdings die unangenehme Eigenschaft, beim Auswaschen trübe durchs Filter zu gehen, doch kann man diesem Uebelstande begegnen, wenn man als Waschflüssigkeit verdünnte Oxalsäurelösung anwendet. Dafür erreicht man den Vortheil, beim Glühen des oxalsauren Thoriums eine viel zartere, zur Bereitung von Gemischen geeignetere Thorerde zu erhalten, als das durch Ammoniak gefällte Hydroxyd sie liefert. Auch die durch heftiges Glühen von schwefelsaurem Thorium erhaltene Thorerde hat sich als brauchbar für den vorliegenden Zweck erwiesen.

Durch Vorversuche war festgestellt worden, dass es am besten sei, dem Gemenge von 264 Gewichtstheilen (1 Mol.) Thoriumdioxyd und 48 Gewichtstheilen (2 At.) Magnesium etwa 20 pCt. Magnesiumüberschuss beizugeben, wobei allerdings nach vollzogener Reaction in der Regel etwas Magnesium übrig bleibt. Beschränkt man aber andererseits den Magnesiumzusatz auf die berechnete Menge, so entgeht ein beträchtlicher Theil Thorerde der Reduction, auch wenn man auf innigste Mischung der Substanzen bedacht gewesen war. Vollkommene Reduction ist überhaupt nicht zu erreichen, da sich das Oxyd des Thoriums bei Weitem nicht mit der Lebhaftigkeit mit Magnesium

umsetzt, wie die Oxyde der übrigen Elemente der vierten Gruppe. Die Reduction vollzieht sich unter sehr schwachem, manchmal kaum bemerkbarem Erglühen, ist aber trotzdem von deutlicher Magnesiumverdampfung begleitet. Nimmt man die Erhitzung in einer evacuirten oder Luft enthaltenden aber geschlossenen Röhre vor, so erhält man als Reductionsproduct ein dunkelgraues Pulver, ein Gemenge von Thorium und Magnesiumoxyd, mit wechselnden Mengen von Thorerde und wohl auch freiem Magnesium, welches mit Salzsäure lebhaft Wasserstoff entwickelt.

Vor allem erschien es wichtig, zu ermitteln, ob das in der Abscheidung begriffene Thorium im Stande sei, sich mit Wasserstoff zu verbinden, und der Versuch zeigte, dass dies in der That der Fall ist. Beim Erhitzen des oben erwähnten Gemenges in einem mit einem geöffneten Kipp'schen Wasserstoffentwicklungsapparate in Verbindung stehenden, am Ende verschlossenen Verbrennungsrohre zeigte sich mit dem Eintritt der Reduction lebhaftes, wenn auch nicht gerade stürmisches Nachströmen von Wasserstoff, welches sich bedeutend verstärkte, als die Temperatur abgemindert und einige Zeit bei dunkler Glühhitze erhalten wurde.

Der so erhaltene Körper besass bei Anwendung eines Ueberschusses von Magnesium grauschwarze Farbe und einen Gehalt von 0.50 pCt. Wasserstoff, während er bei Magnesiummangel hell bräunlichgrau erschien und nur 0.13 pCt. Wasserstoff enthielt. In beiden Fällen zeigte er sich leicht entzündlich und verbrannte unter Flammenbildung und äusserst lebhaftem Erglühen. Beim gelinden Erhitzen in Sauerstoff entstand zunächst eine das Rohr ausfüllende blendende Flammenerscheinung, dann folgte gleichmässig fortschreitendes, helles Verglimmen, begleitet von einer über der glimmenden Stelle schwebenden, schwachleuchtenden, grüngefärbten Flamme. Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure entwickelte die Substanz lebhaft Wasserstoff, und es ging alles Magnesium, aber nur ein Theil des Thoriums in Lösung, während der andere als Oxyd im Rückstande blieb. Dieser Rückstand musste, wenn er nicht trübe durchs Filter gehen sollte, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen werden, worauf man ein Auswaschen mit Alkohol folgen lassen konnte.

Es konnte keinem Zweifel unterliegen, dass das so erhaltene Reductionsproduct das Thorium der Hauptmenge nach als Thorwasserstoff von der Formel ThH_2 enthalte, doch hatte die Feststellung dieser Thatsache auf dem Wege der Analyse insofern Schwierigkeiten, als neben gedachter Verbindung nicht nur noch Magnesiumoxyd, sondern auch freies Magnesium und unveränderte Thorerde zugegen waren. Wäre die Umsetzung mit aller Vollkommenheit nach der Gleichung:



verlaufen, so hätte das Product die unter A verzeichnete, durch Rech-

nung gefundene Zusammensetzung haben müssen. Dagegen wurde in Wirklichkeit (B) gefunden:

0.3446 g Substanz gaben 0.2856 g ThO_2 und 0.2769 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

1.8139 g Substanz gaben bei der Verbrennung in Sauerstoff 0.0820 g H_2O .

	A	B
Th	73.77	72.86 pCt.
H	0.63	0.50 »
Mg	15.45	17.57 »
O	10.15	9.07 »
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00 pCt.

Reiner Thorwasserstoff würde die Zusammensetzung haben.

		Berechnet	Gefunden
Th	232	99.16	99.32 pCt.
2 H	<hr/> 2	<hr/> 0.85	<hr/> 0.68 »
	234	100.00	100.00 pCt.

Die Existenz von Thoriummonoxyd konnte nicht nachgewiesen werden.

Nachtrag.

Das merkwürdige Verhalten des Ceriums und des Thoriums gegenüber dem Wasserstoff, deren Fähigkeit, sich im Momente des Freiwerdens, also bei Glühhitze, direct damit zu verbinden, liess es nöthig erscheinen, auch die übrigen, bereits besprochenen Elemente der vierten Gruppe nachträglich noch auf ein etwaiges Gleichverhalten zu prüfen.

Bei Kohlenstoff und Silicium, deren Wasserstoffverbindungen der Einwirkung hoher Temperatur nicht zu widerstehen vermögen, war im Voraus ein negatives Ergebniss zu erwarten und in der That liess sich, wenn man deren Sauerstoffverbindungen unter Anwendung des beim Cer beschriebenen Apparates, also in einem mit Wasserstoff gefüllten, am Ende geschlossenen, am anderen Ende mit einem geöffneten Kipp'schen Wasserstoffentwicklungsapparate verbundenen Rohre zum Glühen erhitzte, beim Vollzuge der Reaction auch nicht die mindeste Wasserstoffabsorption bemerken. Vielmehr trat die gegentheilige Erscheinung, ein Zurückdrängen der in den Waschflaschen befindlichen Flüssigkeiten, nach dem Entwicklungsapparate hin ein, offenbar, weil der Gasinhalt des Rohres in Folge der die Reduction begleitenden plötzlichen Temperaturerhöhung eine entsprechende Ausdehnung erfuhr. Bei der Reduction von 1 Molekül kohlen-saurem Calcium mit 2 Atomen Magnesium¹⁾ war der Rückstoss ein so bedeutender, dass er nicht durch blosse Ausdehnung,

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2646.

sondern nur durch die gleichzeitige Bildung eines gasförmigen Körpers erklärt werden konnte, doch war dieses Gas kein Kohlenwasserstoff, sondern es erwies sich als Kohlenoxyd. Dagegen erfolgte die Reduction eines mit der Hälfte seines Gewichts an gebrannter Magnesia verdünnten Gemenges von 1 Molekül Kieselsäure mit 2 Atomen Magnesium¹⁾ unter nur mässiger Rückstauung.

Titan lässt sich, wie frühere Versuche²⁾ gezeigt haben, durch Erhitzen seines Dioxydes mit Magnesium im elementaren Zustande überhaupt nicht darstellen, es entsteht hierbei nur Titanmonoxyd und dieser Umstand dürfte auch die durch das Experiment festgestellte Thatsache erklären, der zu Folge beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Molekül Titansäureanhydrid mit 2 Atomen Magnesium im vorgebauten Apparate nicht die mindeste Absorption von Wasserstoff eintritt, sich also auch kein Titanwasserstoff bildet.

Anders ist das Verhalten des Zirkoniums und zwar stellt sich dasselbe demjenigen des Ceriums vollkommen an die Seite. Ein Gemenge von 122 Gewichtstheilen (1 Molekül) Zirkoniumdioxyd und 48 Gewichtstheilen (2 Atomen) Magnesium, unter Anwendung des mehrerwähnten Apparates in einem mit Wasserstoff gefüllten Verbrennungsröhre erhitzt, gerieth in deutliches, sich mässig schnell fortpflanzendes Erglühen und im selben Augenblicke trat heftiges Zuströmen von Wasserstoff aus dem Entwicklungsapparate durch die Waschflaschen nach dem Rohre hin ein, von dessen Inhalt das Gas in der beim Cerium beschriebenen Weise verschluckt wurde. Die Operation ist gefahrlos; man kann ruhig mit 15—20 g des Gemenges, dem man zweckmässig 20 pCt. Magnesiumüberschuss beigegeben hatte, unmittelbar in der Verbrennungsröhre der Erhitzung unterwerfen.

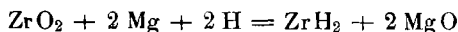
Das Product besass nahezu schwarze Farbe und verbrannte beim Erhitzen im Sauerstoffstrom unter anfänglicher Bildung eines die ganze Röhre erfüllenden Flammenblitzes, worauf ruhiges, in der Richtung des Sauerstoffstromes fortschreitendes Erglimmen eintrat, während gleichzeitig über der glimmenden Stelle eine prächtig grün gefärbte Flamme schwebte. Im Uebrigen war das Verhalten der Substanz ganz das der früher³⁾ beschriebenen, welche letztere offenbar ebenfalls schon bei der Reduction des Zirkoniumdioxydes durch Magnesium im Wasserstoffstrom und nicht erst bei der hinterherigen Behandlung des Reductionsproductes mit Salmiaklösung entstanden war und die nicht, wie dort geschehen, als eine ternäre, sauerstoffhaltige Verbindung, sondern als ein Gemenge von Zirkoniumwasserstoff, ZrH_2 , mit unverändert gebliebenem Zirkoniumdioxyd, vielleicht auch Zirkonium-

1) Diese Berichte XXIII, 2656.

2) Diese Berichte XXIII, 2659.

3) Diese Berichte XXIII, 2666.

monoxyd, anzusehen ist, denn es haben weitere Untersuchungen über die Reduction des Zirkoniumdioxyds durch Magnesium ergeben, dass diese niemals eine vollkommene ist, dass vielmehr von beiden aufeinander wirkenden Substanzen sich ein Theil der gegenseitigen Umsetzung entzieht. Könnte der Reduktionsvorgang sich mit theoretischer Vollkommenheit nach der Gleichung



vollziehen, so müsste das Glühproduct 53.44 pCt. ZrH_2 und dementsprechend 1.15 pCt. H enthalten, während in Wirklichkeit bei mehreren Bestimmungen ein Wasserstoffgehalt von 0.73 pCt. gefunden wurde. Sonach wäre reichlich ein Drittel des Zirkoniumdioxyds der Reduction entgangen gewesen und im gleichen Verhältniss musste Magnesium unverändert übrig geblieben sein. Dass dies wirklich der Fall war, zeigte die Behandlung des Glühproductes mit verdünnter Salzsäure, mit welcher es unter Wasserstoffentwicklung aufbrauste, wobei Magnesium und Magnesia in Lösung gingen und der Zirkoniumwasserstoff nahezu magnesiumfrei und nur noch gemengt mit Zirkoniumdioxyd als schwarzes, unangreifbares Pulver übrig blieb, welches sich zwar leicht abfiltriren liess, aber beim Auswaschen tintenartig durch's Filter ging und beim Trocknen zur Oxydation neigte.

Die im Anschluss an die Auffindung des Cerwasserstoffes nachzutragenden Untersuchungen hatten sich endlich noch nach einer anderen Richtung hin zu erstrecken. Es musste das Lanthan auf seine Fähigkeit, sich mit Wasserstoff zu verbinden, geprüft werden. Es war früher¹⁾ nur festgestellt worden, dass Lanthanoxyd beim Erhitzen mit Magnesium leicht und anscheinend vollständig Reduction erleide, doch war die Erhitzung nur im einseitig geschlossenen Glasrohr, nicht aber im Wasserstoffstromen vorgenommen worden. Nun steht aber, ganz abgesehen vom Zusammenvorkommen Beider, das Lanthan dem Cerium unverkennbar in vieler Hinsicht nahe; über sein Atomgewicht, seine Valenz, das atomistische Verhältniss, nach welchem es Verbindungen eingeht, sowie über seine Stellung im natürlichen System der Elemente haben die Ansichten vielfach gewechselt²⁾, bis man sich schliesslich namentlich auf Grund der Untersuchungen von Cleve und von L. F. Nilson unter Berücksichtigung der von Hillebrand bestimmten specifischen Wärme des metallischen Lanthans für das Atomgewicht $\text{La} = 138$ entschied, wonach dem Lanthan Dreiwerthigkeit und seinem Oxyd die Formel La_2O_3 zukommen

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 787.

²⁾ vgl. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie, 6. Auflage, Bd. 2, Abth. 1, S. 531; Graham-Otto-Michaelis, Lehrb. d. anorg. Chem., 5. Aufl., 4. Abth., S. 531; B. Brauner, Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. LXXXIV, II. Abth., December-Heft.

würde. Dementsprechend hat man das Lanthan im natürlichen System der Elemente zwischen Baryum und Cerium eingereiht, während es nach Mendelejeff¹⁾, welcher seinem Oxyd die Formel LaO_2 zuschrieb, unter die vierwerthigen Elemente fallen und das ungefähre Atomgewicht 180 haben müsste.

Das Verhalten des Lanthans dem Wasserstoff gegenüber musste geeignet sein, zur Entscheidung der noch immer nicht endgiltig gelösten Frage über Atomgewicht und Werthigkeit dieses Elementes beizutragen und allerdings stellt dieses Verhalten, der vorherrschenden Ansicht entgegen, seine Vierwerthigkeit fast ausser Zweifel. Denn das in der Reduction begriffene Lanthan absorhirt Wasserstoff mit derselben Leichtigkeit wie das Cer und genau unter den bei diesem beobachteten Erscheinungen, damit einen Lanthanwasserstoff bildend, welcher die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Zirkoniums und namentlich des Ceriums aufweist.

Will man auf Grund dieser Wahrnehmung dem Lanthan Vierwerthigkeit zugestehen und ihm demgemäss im System der Elemente den unter dem Cerium offenen Platz anweisen, sodass es auf der Lothar Meyer- und Karl Seubert'schen Tafel zwischen Ytterbium und Tantal zu stehen kommt, so muss sein jetzt geltendes Atomgewicht mit $\frac{4}{3}$ multiplicirt werden. Das so erhaltene Product beträgt aber 184, ist also viel höher als die geforderte, ohnehin wohl schon reichlich gegriffene Zahl von 180. Es erscheint deshalb die Revision des Atomgewichtes des Lanthans sehr erwünscht, denn so vertrauenswürdig auch die Bestimmungen von Holzmann, Hermann, Marignac, Cleve, Brauner sind und so befriedigend sie übereinstimmen, so darf doch nicht ausser Acht gelassen werden, dass ihnen andere Bestimmungen gegenüberstehen, da, wie diejenigen von

$$\text{Rammelsberg} \left(133.17 \cdot \frac{4}{3} = 177.56 \right),$$

$$\text{Zschiesche} \left(135.21 \cdot \frac{4}{3} = 180.28 \right),$$

$$\text{Erk} \left(135.39 \cdot \frac{4}{3} = 180.52 \right)$$

bei der erwähnten Umrechnung ein der von Mendelejeff angenommenen Zahl sehr nahekommendes Product geben.

Die Darstellung des Lanthanwasserstoffes gelingt am besten, wenn man, von dem Atomgewicht $\text{La} = 180$ ausgehend, 212 Gew.-Thl. (1 Mol.) Lanthandioxyd und 48 Gew.-Thl. (2 At.) Magnesium unter Zugabe des auch beim Cer angewendeten, ein Drittel betragenden Magnesiumüberschusses in der früher beschriebenen Weise in einer sich stetig ergänzenden Wasserstoffatmosphäre der Erhitzung

¹⁾ Mendelejeff, Ann. d. Chem. u. Pharm. VIII Suppl. 133.

unterwirft. Mit dem eintretenden Aufglühen erfolgt eine rapide Wasserstoffabsorption und man erhält ein dunkelgraues Pulver, ein Gemenge von Lanthanwasserstoff und Magnesiumoxyd, welches sich an der Luft unter Bildung einer Wasserstoffflamme entzünden lässt und die flammende Verbrennung ganz besonders schön beim Erhitzen im Sauerstoffstrom zeigt. Die Analyse des Glühproductes ergab folgende Daten:

1.4022 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.0920 g H_2O , sowie ferner 1.1272 g LaO_2 und 1.2194 g $Mg_2P_2O_7$.

La	68.28	} 69.01 LaH ₂
H	0.73	
Mg	19.02	} 30.99 MgO
O	11.97	
100.00		

Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung des rein gedachten Lanthanwasserstoffs zu:

La	180	98.90	98.94 pCt.
2 H	2	1.10	1.06 »
	182	100.00	100.00 pCt.

Die Reindarstellung des Lanthanwasserstoffs ist nicht möglich, weil derselbe schon durch die verdünntesten Säuren angegriffen und unter heftiger Wasserstoffentwicklung, ja bisweilen unter Entzündung in Lösung übergeführt wird. In einem Falle erfolgte die Entzündung unter Bildung einer lodernden Wasserstoffflamme schon beim blossen Befeuchten mit Wasser.

B. Nebengruppe.

1. Germanium.

Das verwendete Germaniumdioxyd war durch Zersetzung des Tetrachlorids mit Wasser dargestellt und nach dem Auswaschen stark geglüht worden. Es war vollkommen rein. 104 Gew.-Theile (1 Mol.) desselben wurden mit 48 Gew.-Theilen (2 At.) Magnesium innig zusammengerieben und von dem Gemenge znnächst eine kleine Probe im einseitig geschlossenen Glasrohre vorsichtig erhitzt. Schon bei Anwendung von nur 0.3 g des Gemenges erfolgte ein ziemlich starker Knall und aus der Rohrmündung schoss ohne bemerkbare Feuererscheinung eine weisse Dampf Wolke. Der Inhalt des Glasrohres war bis auf einen kleinen Rest verschwunden, die Rohrwandung zeigte sich ihrer ganzen Länge nach mit einem tiefbraunen Beschlage von Germaniumoxydul bedeckt, das schwach gesinterte Reductionsproduct selbst besass dunkle Farbe, entwickelte bei Behandlung mit Salzsäure keinen Wasserstoff und hinterliess, während die Magnesia in Lösung ging, graues staubförmiges Germanium. Als der Magnesiumzusatz auf

die Hälfte verringert wurde, schien vorwiegend braunes Germaniumoxydul zu entstehen, doch war die Heftigkeit der Reaction noch immer zu gross, um den Ausfall mit Sicherheit beurtheilen zu können.

2. Zinn.

Auch bei der Reduction der Zinnoxys mit Magnesium darf man nur mit kleinen Mengen arbeiten, weil sich dieselbe mit grosser Energie vollzieht. Beim Erhitzen von nur 0,5 g eines Gemenges von 148 Gew.-Theilen (1 Mol.) Zinnoxid und 48 Gew.-Theilen (2 At.) Magnesium im einseitig geschlossenen Glasrohr erfolgte unter Feuererscheinung und starkem Geräusch, wenn auch nicht unter eigentlichem Knall, eine kurze, schussartige Verpuffung, bei welcher der Rohrinhalt davongeschleudert, das Rohr selbst aber mit ziemlicher Gewalt zertrümmert wurde. Wenn das Rohr erhalten blieb, so zeigte sich seine Innenwandung der ganzen Länge nach grau beschlagen, während der Rest des Reductionsproductes sich als eine graue, gesinterte Masse darstellte, die aus einem innigen Gemenge von staubförmigem Zinn und Magnesiumoxyd bestand. Ob bei Abminderung des Magnesiumzusatzes Zinnoxidul entstehe, liess sich nicht bestimmt feststellen.

3. Blei.

Die Reduction sämtlicher Oxyde des Bleis wird durch Magnesium schon bei mässigem Erhitzen mit gefahrvoller Heftigkeit herbeigeführt, so dass sie mit Vorsicht vorgenommen werden muss. Wirft man ein Gemenge von 238 Gew.-Theilen (1 Mol.) Bleidioxid und 48 Gew.-Theilen (2 At.) Magnesium in einen erhitzten Tiegel, so entsteht ein heller Lichtblitz, begleitet von einer Dampfwolke. Nimmt man die Erhitzung in einem einseitig geschlossenen Glasrohr vor, so entsteht schon bei Anwendung von nur 0,5 g der Mischung ein Knall von der Stärke eines Pistolenschusses, und das Rohr wird entweder zertrümmert oder, wenn es sehr starkwandig ist, mit Gewalt aus dem Stativ herausgeschleudert. Das Reductionsproduct ist verschwunden, doch zeigt sich die Innenwandung des Rohres mit einem sich in dünnen, glatten Krusten ablösenden Beschlag bedeckt, der aus einem Gemenge von Magnesium und Magnesia besteht, der sich demgemäss in Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung löst und auffallenderweise kein Blei zu enthalten pflegt. Grössere Mengen als 0,5 g des erwähnten Gemenges im Glasrohre zu erhitzen, dürfte bei der Gewalt der Wirkung bedenklich sein.

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

Hauptgruppe.

Oxyde RO_2 .

Nebengruppe.

Oxyde RO_2 .

C 11.97. Magnesium vermag bei Glühhitze unter je nach Umständen mehr oder minder vollständiger Abscheidung von amorphem Kohlenstoff in Kohlenensäuregas mit Glanz zu verbrennen, im Gemenge mit kohlen-sauren Salzen aber zu ver-puffen. Die Reduction ist in der Regel begleitet von der Bildung von Kohlenstoffmagnesium und derjenigen von Kohlenoxyd-gas in wechselndem Verhältniss. Kohlenoxyd, wird in höherer Temperatur durch Magnesium ebenfalls, jedoch unter wesentlich abgeminderter Glüherschei-nung, zu Kohle reducirt. Aller auf solche Weise zur Abschei-dung gebrachte Kohlenstoff be-sitzt auch nach andauernder Be-handlung mit Chlorwasserstoff-säure einen beträchtlichen, je-denfalls als Kohlenstoffmagne-sium vorhandenen Magnesium-gehalt. Kohlenstoff und Magne-sium zeigen ausgesprochene Nei-gung, sich zu verbinden, aber ihre chemische Vereinigung er-folgt bei der gemeinsamen Er-hitzung beider Elemente ohne auffallende Erscheinungen und pflegt sich nur auf die Oberfläche des Magnesiums zu erstrecken. Kohlenstoffmagnesium entwik-kelt mit Chlorwasserstoffsäure ein mit leuchtender Flamme brennbares Kohlenwasserstoff-gas; ob der dabei verbleibende schwarze Rückstand ausser Koh-lenstoff und dem nie darin feh-

Hauptgruppe.

Oxyde RO_2 .

lenden Magnesium auch Sauerstoff als chemisch zugehörigen Bestandtheil enthält, hat nicht mit Sicherheit festgestellt werden können. Der in der Abscheidung begriffene Kohlenstoff vermag sich bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasserstoff nicht mit diesem zu verbinden.

Si 28.30. Magnesium und Silicium zeigen ausgesprochene Neigung sich chemisch zu verbinden. Die Vereinigung beider Elemente erfolgt bei gemeinsamem Erhitzen unter schwacher Feuererscheinung. Siliciumdioxid wird beim Erhitzen mit Magnesium unter lebhafter Feuererscheinung und theilweisem gewaltsamen Fortschleudern des Gemenges in ein ungleichartiges Reductionsproduct verwandelt, welches an den kühler gebliebenen Stellen die blaugraue Farbe des Siliciummagnesiums, an den höher erhitzt gewesenen die braune des amorphen Siliciums aufweist, nach dem Zerreiben und nochmaligen Erhitzen unter Umsetzung des Siliciummagnesiums mit der noch vorhanden gewesenen Kieselsäure aber vollkommen in mit Magnesia gemengtes braunes Silicium übergeht. Bei Anwendung von überschüssiger Kieselsäure tritt keine Bildung von Siliciummagnesium, sondern nur diejenige von Silicium ein. Kieselsaure Salze werden durch Magnesium ebenfalls reducirt, wobei ausser dem

Nebengruppe.

Oxyde RO_2 .

Hauptgruppe.

Oxyde RO_2 .

Silicium auch das Metall in Freiheit gesetzt werden kann. Silicium ist in hoher Temperatur ohne Wirkung auf Kieselsäure, ein Siliciummonoxyd scheint nicht zu existiren. Das in der Abscheidung begriffene Silicium vermag sich bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasserstoff nicht mit diesem zu verbinden.

Ti 48.00. Titandioxyd wird durch Erhitzung mit einer zur Reduction eben ausreichenden oder auch überschüssigen Menge Magnesium nicht in Titan, sondern unter lebhafter aber ruhiger Glüherscheinung in ein Gemenge von Titanmonoxyd und titansaurem Magnesium verwandelt, welches letztere weiterer Reduction nicht fähig ist. Bei beschränktem Magnesiumzusatz können neben titansaurem Salze andere Titanoxyde entstehen. Die Bildung von Titanmagnesium lässt sich auch bei Anwendung eines Magnesium-Ueberschusses nicht beobachten, wohl aber giebt ein solcher bei der darauffolgenden Behandlung des Glühproductes mit Salzsäure Anlass zur Entstehung der wasserstoffhaltigen Verbindung, Ti_3HO_4 , welche beim Erhitzen in Wasserstoff und Ti_3O_4 zerfällt und demgemäss mit Flamme brennbar ist. Eine Verbindung des Titans mit Wasserstoff scheint nicht zu existiren.

Nebengruppe.

Oxyde RO_2 .

—

—

Hauptgruppe.

Oxyde RO_2 .

—

Zr 90.40. Die Reduction des Zirkoniumdioxys durch Magnesium verläuft in höherer Temperatur unter mässiger Glüherscheinung, ist aber in der Regel keine vollkommene. Nimmt man die Erhitzung in Wasserstoff vor, so wird dieser im Augenblick der Reaction mit Lebhaftigkeit absorbiert unter Bildung von schwarzem, durch Säuren nicht angreifbarem, mit Flamme brennbarem Zirkoniumwasserstoff, ZrH_2 . Die Untersuchungen über die anscheinende Existenz eines Zirkoniummonoxydes bedürfen der Wiederholung. Zirkoniummagnesium konnte nicht erhalten werden.

—

Ce 139.90. Cerdioxid wird in höherer Temperatur durch Magnesium je nach dem angewendeten Mengenverhältniss zu Cer oder Ceresquioxid reducirt, wobei lebhaftere Glüherscheinung eintritt. Cermonoxyd und Cer-magnesium scheinen nicht zu existiren. Erfolgt die Erhitzung des Gemenges in einer Wasser-

Nebengruppe.

Oxyde RO_2 .

Ge 72.30. Heftig verlaufende, von Knall, Rauchbildung und Fortschleudern der Masse begleitete Reduction zu staubförmigem Germanium.

—

Sn 118.80. Reduction zu Zinn unter schussartiger Verpuffung, begleitet von Feuererscheinung und starkem Geräusch, sowie von Fortschleudern der Masse unter gewaltsamer Zertrümmerung des Glasrohrs.

—

Hauptgruppe.

Oxyde RO_2 .

stoffatmosphäre, so vollzieht sich mit dem Eintritt der Reduction in rapider Weise die Absorption von Wasserstoff unter Bildung von braunrothem, durch Säuren zersetzbarem, mit Flamme brennbarem Cerwasserstoff, Ce H_2 . Gleiches Verhalten zeigt auch das Lanthan, was darauf hindeutet, dass demselben Vierwerthigkeit und somit eine andere Stellung im natürlichen System der Elemente als die jetzt angenommene zukommt.

Nebengruppe.

Oxyde RO_2 .

Pb 206.40. Mit gefährvoller Heftigkeit verlaufende, von Feuererscheinung, lautem Knall, Rauchbildung und vehementem Fortschleudern der Masse begleitete Reduction zu Metall.

Th 232.00. Thoriumdioxyd wird beim Erhitzen mit Magnesium unter sehr schwacher Glüherscheinung zu Thorium reducirt, doch ist die Reduction eine unvollkommene. Erfolgt die Erhitzung des Gemenges Beider in einer Wasserstoffatmosphäre, so vollzieht sich unter Absorption von Wasserstoff die Bildung von Thorwasserstoff, Th H_2 . Ein Monoxyd des Thoriums scheint nicht zu existiren.

Das bemerkenswertheste Ergebniss der im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchungen besteht in dem Nachweis, dass gleich Kohlenstoff und Silicium, deren Wasserstoffverbindungen bereits bekannt waren, auch alle anderen, der Hauptgruppe der vierwerthigen Elemente angehörenden Glieder Wasserstoffverbindungen zu bilden vermögen. Beim Titan ist diese Fähigkeit noch nicht genügend dargethan worden,

dagegen zeigen Zirkonium, Cerium und Thorium ein geradezu überraschendes Gleichverhalten insofern, als sie sich im Reductionsmomente bei hoher Temperatur direct und mit grösster Begierde mit Wasserstoff vereinigen. Das Nämliche ist der Fall beim Lanthan, dem deshalb wahrscheinlich Vierwerthigkeit und eine andere Stellung im natürlichen System der Elemente zukommt, als bisher angenommen wurde. Das Didym, dessen Einfachheit bezweifelt wird, soll nach dieser Richtung hin noch besonders auf sein Verhalten geprüft werden, sobald die Darstellung des erforderlichen Materials beendet ist.

Während der Kohlenstoff neben zahlreichen anderen Wasserstoffverbindungen auch die gesättigte Verbindung Methan, CH_4 , das Silicium aber ausschliesslich eine solche, den Siliciumwasserstoff, SiH_4 , bildet, entspricht die Zusammensetzung der Wasserstoffverbindungen der übrigen vierwerthigen Elemente derjenigen der Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n} , deren Reihe mit dem Anfangsgliede CH_2 , dem noch unbekanntem zweiwerthigen Radical Methylen, beginnt. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass sich von diesen Verbindungen, insbesondere von dem bequem zu handhabenden Cerwasserstoff, andere werden ableiten lassen, die nach Zusammensetzung und Verhalten mit den Derivaten der Kohlenwasserstoffe, also mit sogenannten organischen Verbindungen, correspondiren, in welchem Falle sich ein neues, sicherlich höchst aussichtsvolles Forschungsgebiet eröffnen würde.

Ueberhaupt berechtigt die Thatsache, dass eine Anzahl vierwerthiger Elemente sich direct mit dem Wasserstoff zu vereinigen vermag und dass diese Vereinigung in hoher Temperatur stattfindet, zu weitgehenden Speculationen. Sie lässt bis zu gewissem Grade, wenn auch zur Zeit noch ganz unbestimmt, den Chemismus ahnen, der sich auf anderen Himmelskörpern abspielt und der sicherlich ganz anderer Art ist, als derjenige, welchen man auf der im Zustande weit vorgeschrittener Abkühlung befindlichen Erde beobachtet. Ist es hier namentlich der Einfluss äusserer Wärme und äusseren Lichtes, welcher, indem er das Entstehen und Vergehen organisirter Wesen vermittelt, Anlass zur Bildung von chemischen Verbindungen giebt, unter denen diejenigen des Kohlenstoffs eine hervorragende Rolle spielen, so kann man sich eine glühende Welt denken, auf welcher andere der Kohlenstoffgruppe angehörige Elemente, wie z. B. das Cerium oder das Zirkonium, unter dem Antrieb der Wärme in directe chemische Action dem Wasserstoff gegenüber treten und wo der durch unbekannte Anlässe, etwa durch das Hinzukommen von Sauerstoffverbindungen herbeigeführte Wiederzerfall so entstandener Producte Gasausbrüche von so grossartigem Maassstabe verursacht, wie sie uns beispielsweise in den Sonnenprotuberanzen vor Augen treten. Derartige Vorstellungen

sind auch insofern keine Phantasiegebilde, als Wasserstoff wie Magnesium thatsächlich zu den wesentlichen Bestandtheilen vieler Fixsterne gehören und Lockyer¹⁾ das Vorhandensein von Magnesiumdampf in den Protuberanzen, sowie dasjenige von Cer im Sonnenkörper mit Sicherheit nachgewiesen hat.

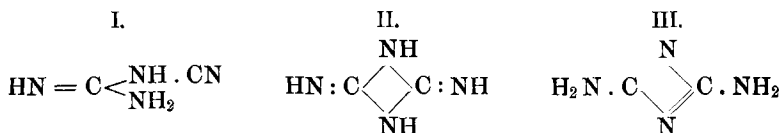
Freiberg (Sachsen), den 22. März 1891.

Laboratorium der Königlichen Bergakademie.

155. Eug. Bamberger und L. Seeberger: Beiträge zur Kenntniss des Dicyandiamids.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München; vorgetragen von Hrn. Bamberger.]

Man benutzt gegenwärtig drei Formeln für das Dicyandiamid:

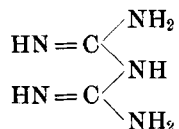


in welchen die Mehrzahl der bisher bekannten Dicyandiamidreactionen auf gleich befriedigende Weise verbildlicht wird.

Es ist daher nöthig, neue Eigenschaften des Dicyandiamids aufzusuchen, welche sich nicht mehr zwanglos in den Rahmen eines jener drei Formelbilder einfügen lassen.

Zur Lösung dieser Aufgabe hilft folgende Ueberlegung:

Dicyandiamid nimmt — eine lang bekannte Thatsache — die Elemente des Ammoniaks auf²⁾, mit denselben Biguanid bildend; die Formel des letzteren



— so sicher begründet, dass niemals Zweifel an derselben laut geworden sind — leitet sich von jeder der oben benutzten Dicyandiamidformeln in gleich ungezwungener Weise ab. Das Nämliche gilt von den Formeln der verschiedenen substituirten Biguanide, welche

¹⁾ Vergl. H. E. Roscoe, die Spectralanalyse 230, 238, 243, 334.

²⁾ Herth, Monatshefte für Chemie I (1880), S. 88.