

Das *o*-Dimethoxyl-*m*-Dimethylbenzidin liefert diazotirt und mit Phenolen und Aminen copulirt Tetrazofarbstoffe, die sich auf ungebeizter Baumwolle fast nicht fixiren.

Mit *R*-Salz copulirt erhält man einen roth-violetten Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle schwach hell violett anfärbt, Wolle und Seide dagegen schön violettroth.

Mit α -Naphthol- α -Sulfosäure erhält man einen rothen Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle schwach rosa anfärbt, Wolle und Seide dagegen roth.

Mit α -Naphthylamin- α -Sulfosäure (Naphtionsäure) erhält man ein gelbstichiges Roth, und mit Salicylsäure ein reines Gelb, welches sich fast nicht auf Baumwolle, jedoch sehr gut in saurem Bade, auf Wolle und Seide fixirt.

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

[Nachtrag zu den bis jetzt erschienenen Abhandlungen I bis IV.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

Vor Kurzem ¹⁾ machte ich Mittheilung über das merkwürdige Verhalten des Ceriums, demzufolge dasselbe im Stande ist, sich im Zustande des Freiwerdens mit grosser Lebhaftigkeit mit Wasserstoff zu verbinden. Im Anschluss hieran gedachte ich der nicht minder auffallenden Thatsache, dass nicht nur noch andere vierwerthige Elemente, wie das Zirkonium und das Thorium, ein gleiches Verhalten zeigen, sondern dass auch dem der dritten Gruppe angehörenden Lanthan die Fähigkeit zukommt, mit derselben Leichtigkeit wie das Cer und unter genau denselben Erscheinungen eine Wasserstoffverbindung zu bilden. Gemäss der Dreiverthigkeit des Lanthans und unter Zugrundelegung des Atomgewichtes $La = 138$ gab ich dem Lanthanwasserstoff anfänglich die Formel La_2H_3 und erst später, als ich mich vergeblich bemüht hatte, andere Glieder der dritten Gruppe, wie z. B. das Aluminium und das Yttrium, sowie solche der zweiten Gruppe, insbesondere das Calcium und das Baryum, nach gleichem Verfahren mit Wasserstoff zu verbinden, glaubte ich aus dem geradezu überraschenden Gleichverhalten zwischen Lanthan und Cer den Schluss ziehen zu müssen, dass das Lanthan doch vielleicht den vierwerthigen

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 873.

Elementen zuzurechnen sei, in welchem Falle dem Lanthanwasserstoff die Formel LaH_2 zukommen würde. Diese Formel brachte ich denn auch vorläufig in Anwendung, gleichzeitig die Revision des Atomgewichtes des Lanthans als wünschenswerth bezeichnend.

Inmittelst ist Bohuslav Brauner ¹⁾ für die Dreiwerthigkeit des Lanthans und das Atomgewicht $\text{La} = 138$ eingetreten und seine Darlegungen, sowie die Forsetzung meiner Versuche, haben mich veranlasst, die frühere Ansicht wieder fallen zu lassen und das Lanthan nach wie vor als dreiwerthig zu betrachten, den Lanthanwasserstoff somit als La_2H_3 aufzufassen. Es hat sich nämlich inmittelst herausgestellt, dass die Fähigkeit, sich in statu nascendi mit Wasserstoff zu verbinden, ausser dem Lanthan auch anderen Gliedern der dritten Gruppe, mit Sicherheit wenigstens dem Yttrium, vielleicht und wahrscheinlich auch dem mir nicht zugänglichen Scandium und Ytterbium zukommt.

Auf Anregung B. Brauner's habe ich aber auch nochmals auf die Glieder der zweiten Gruppe zurückgegriffen und mich trotz des früheren Misserfolges auf's Neue bemüht, deren Wasserstoffverbindungen darzustellen. B. Brauner hatte mir in einem Briefe vom 30. April d. J. dargelegt, dass er die Existenz eines Baryumwasserstoffs und vielleicht auch diejenige eines Cäsiumwasserstoffs für nicht unwahrscheinlich halte und dabei hervorgehoben, dass die Auffindung dieser Verbindungen eine weitere glänzende Bestätigung des Gesetzes der Periodicität bilden würde, indem sich dann folgende schöne Reihe ergäbe:

	I.	II.	III.	IV.
Metall . .	Cs	Ba	La	Ce
Oxyd . .	Cs_2O	Ba_2O_2	La_2O_3	Ce_2O_4
Hydrid . .	Cs_2H	Ba_2H_2	La_2H_3	Ce_2H_4

oder:



da diese Wasserstoffverbindungen unzweifelhaft Polymere der einfachen Formeln vorstellten.

I. Gruppe.

Was zunächst das Cäsium und die übrigen hier in Betracht kommenden Glieder der ersten Gruppe anbelangt, so hat es mir bis jetzt nicht gelingen wollen, dieselben im nascirenden Zustande, d. h. durch Reduction ihrer oxydischen Verbindungen mit Magnesium innerhalb einer Wasserstoffatmosphäre, mit Wasserstoff zu verbinden. Die Reduction der Hydroxyde und Carbonate von Lithium und Natrium verläuft mit gefahrvoller Heftigkeit, diejenige der gleichen Ver-

¹⁾ Bohuslav Brauner, diese Berichte XXIV, 1328.

bindungen des Kaliums und des Rubidiums noch immer unter so bedeutender Wärmeentwicklung, dass die Wasserstoffverbindungen dieser Metalle, soweit sie existiren, deren zersetzendem Einfluss nicht zu widerstehen vermögen. Auch wird man sich vorläufig mit der That- sache begnügen können, dass von mehreren einwerthigen Elementen, nämlich vom Natrium und vom Kalium, Wasserstoffverbindungen, Na_4H_2 und K_4H_2 , bereits bekannt sind, und zwar Verbindungen, die schon bei mässiger Temperaturerhöhung wieder in ihre Elementarbestandtheile zerfallen. Ueber die mit dem Cäsium vorgenommenen Versuche möge im Nachstehenden kurz berichtet werden.

Cäsium.

Das verwendete, aus der chemischen Fabrik von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz bezogene Cäsiumpräparat war nicht ganz frei von Kalium und Rubidium, doch war das insofern belanglos, als diese Metalle, wie frühere Versuche gezeigt haben, bei Vornahme der Reduction mit Magnesium zur Abdestillation gelangen und solchergestalt aus dem entstehenden Product entfernt werden. Die Beschaffung des noch unbekanntes Cäsiumoxyds, Cs_2O , würde sich nur mit Hülfe von mir nicht zur Verfügung stehendem metallischem Cäsium haben ermöglichen lassen; ich musste mich deshalb damit begnügen, die Einwirkung festzustellen, welche Magnesium innerhalb einer Wasserstoffatmosphäre auf Cäsiumhydroxyd und kohlen-saures Cäsium ausübt.

Bei der Erhitzung von 3.5 g eines Gemenges von 150 Gewichtstheilen (1 Mol.) Cäsiumhydroxyd und 24 Gewichtstheilen (1 At.) Magnesium im Wasserstoffstrom trat Feuererscheinung ein und hinter dem Schiffchen bildete sich ein spiegelnder Metallbelag, im Wesentlichen aus Kalium bestehend. Der Heftigkeit der Einwirkung halber konnte man das Rohr, in welchem die Erhitzung vorgenommen wurde, am Ende nicht schliessen, man musste sich vielmehr damit begnügen, einen sehr raschen Wasserstoffstrom über das in der Reduction befindliche Gemenge zu leiten und es entzündete sich dieser im Augenblick der Reaction an der Austrittsstelle, eine violette Flamme gebend. Unter solchen Umständen liess sich nicht feststellen, ob Wasserstoffabsorption stattfindet oder nicht, doch schien dies nicht der Fall zu sein, weil die Flamme des Wasserstoffs, den man bei einem zweiten Versuche schon vorher angezündet hatte, sich beim Vollzuge der Reduction eher vergrösserte als verkleinerte. Nach einstündigem Erhitzen und Erkalten im Wasserstoff bildete der Schiffcheninhalt eine graue, gesinterte Masse, die mit Wasser keinen Wasserstoff entwickelte. Sie trat an dasselbe Cäsiumhydroxyd ab, während Magnesia ungelöst blieb, aus welchem Verhalten man schliessen muss, dass sie aus einem Gemenge von Cäsiumoxyd und Magnesiumoxyd bestanden hatte. Ob doch eine wenigstens theilweise Reduction des

Cäsiumhydroxyds zu Metall stattgefunden hatte, liess sich nicht mit Sicherheit feststellen, weil ein nicht unerhebliches mechanisches Fortschleudern des Gemenges unvermeidlich war.

Geeigneter für die Vornahme des fraglichen Reductionsversuches erwies sich das kohlen-saure Cäsium. 326 Gewichtstheile (1 Mol.) kohlen-saures Cäsium und 72 Gewichtstheile (3 At.) Magnesium wurden in einer warmen Reibschale innig zusammengerieben und etwa 10 g des Gemenges der Erhitzung im raschen Wasserstoffstrom ausgesetzt. Es trat zwar Schwärzung des Glasrohrs und Abdestillation von etwas Kalium und Rubidium, sonst aber keine bemerkbare Reaction ein. Als das Gemenge im vollen Glühen war, wurde das Ende der vorher offen gebliebenen Röhre, so wie es beim Cäsium beschrieben worden, mit Quetschhahnverschluss versehen und die Erhitzung fortgesetzt. Wasserstoffabsorption war hierbei nicht bemerkbar. Der Schiffchen-inhalt bildete eine von Kohlenstoff grauschwarz gefärbte Masse von stark alkalischer Reaction, die beim Uebergiessen mit Wasser eine äusserst geringe Wasserstoffentwicklung lieferte, sich auch nicht merklich dabei erhitzte und ganz ruhig eine kohlen-säurefreie Lösung von Cäsiumhydroxyd lieferte, während ein Gemenge von Magnesia und Kohle zurückblieb. Das Verhalten war also ganz das früher¹⁾ schon beobachtete und beschriebene und deutete keineswegs auf die Bildung eines Cäsiumwasserstoffs hin.

Bei dieser Gelegenheit möge unter gleichzeitiger Richtigstellung der früher von mir gegebenen irrthümlichen Darlegung²⁾ auf den Widerspruch hingewiesen werden, in welchem N. Beketow's³⁾ Angaben über die Reducirbarkeit der Oxyde der Alkalimetalle mit meinen Beobachtungen stehen. Nach Beketow müsste diese Reducirbarkeit mit steigendem Atomgewicht zunehmen, während ich das Entgegengesetzte gefunden habe.

II. Gruppe.

Von besonderer Wichtigkeit erschien es, das Verhalten der im status nascens befindlichen Elemente der zweiten Gruppe gegen Wasserstoff festzustellen, weil für deren Fähigkeit, Wasserstoffverbindungen zu bilden, bis jetzt auch nicht die mindeste Andeutung vorgelegen hat. Wenn Versuche, die ich früher in dieser Richtung angestellt, ein Gleichverhalten mit Cer und Lanthan nicht ergeben hatten, so kann ich heute mit hoher Befriedigung mittheilen, dass es mir gelungen ist, sämmtliche hier in Betracht kommenden zweiwerthigen

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 53.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 57.

³⁾ N. Beketow, Journ. d. russ. phys. chem. Gesellschaft, Protokoll 1888, 363—365; diese Berichte XXI, 3, 424; vergl. auch Chemiker-Zeitung, 1890, 544.

Elemente, wenigstens in gewissem Grade, mit Wasserstoff zu vereinigen. Freilich erfolgt diese Vereinigung meist so langsam und unauffällig oder sie wird so durch die zufällige Gegenwart fremder Substanzen beeinflusst, dass sie anfänglich der Wahrnehmung recht wohl entgehen konnte. Die der zweiten Gruppe angehörenden Schwermetalle Zink, Cadmium und Quecksilber, deren Oxyde durch Magnesium mit explosionsartiger Heftigkeit reducirt werden, mussten bei den vorzunehmenden Versuchen ausser Betracht bleiben; in Frage kamen insbesondere die Metalle der alkalischen Erden.

Das eingeschlagene Verfahren war in allen Fällen das nämliche, und mag zunächst im Allgemeinen beschrieben werden. Erhitzt man nämlich eines der erwähnten Oxyde, z. B. Calciumoxyd, im Gemenge mit der zu seiner Reduction erforderlichen Menge Magnesiumpulver in einer sich selbstthätig ergänzenden Wasserstoffatmosphäre, so wie es beim Cerium¹⁾ geschehen, zum Glühen, so lässt sich zunächst nicht die mindeste Gasabsorption bemerken, im Gegentheil findet anfänglich Rückstauung statt, so dass man den am Ende des Verbrennungsrohres befindlichen Quetschhahnverschluss häufig lüften muss, wenn der Flüssigkeitsinhalt der Wasch- und Trockenflaschen nicht zurückgedrängt werden soll. Hat aber die Erhitzung einige Zeit angedauert und eine genügende Höhe erreicht, so bemerkt man, dass die Stauung aufhört, ja dass umgekehrt einzelne Gasblasen durch die Waschgefässe zu treten heginnen, was, dichten Schluss des Apparates vorausgesetzt, nur durch das allmähliche Eintreten einer Wasserstoffabsorption erklärt werden kann. In manchen Fällen verläuft diese Absorption mit grosser Trägheit, in anderen belebt sie sich im Verlaufe einer halben Stunde in ziemlich auffallender Weise, meist aber ist sie eine verhältnissmässig langsame, mehrere Stunden andauernde und steht in gar keinem Vergleich mit der geradezu rapiden Wasserstoffaufnahme, wie Lanthan, Cerium, Zirkonium sie im nascirenden Zustande zeigen.

Während hier der Versuch in wenigen Minuten beendet war, musste er dort mehrere Stunden lang fortgesetzt werden und selbst bei Anwendung der in der Regel eingehaltenen vierstündigen Erhitzungsdauer war zuletzt noch immer eine, wenn auch spärliche, Gasaufnahme bemerkbar.

Bei so lange fortgesetzter Erhitzung magnesiumhaltiger Gemische in strengflüssigen Glasröhren pflegen diese durch Siliciumabscheidung ungemein zu leiden und springen beim hinterherigen Erkalten in den meisten Fällen. Um sie einigermaassen zu schützen, giebt man ihnen zweckmässig einen festhaftenden, feuerfesten Ueberzug, wobei man wie folgt verfährt:

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 880.

3 Theile feingemahlene Chamotte und 1 Theil rohen Thon rührt man mit käuflicher Wasserglaslösung, die man vorher mit ihrem vierfachen Volumen Wasser verdünnt hatte, zu einem Schlicker an und trägt diesen mit Hilfe eines Pinsels auf den zu schützenden Theil der Verbrennungsröhre auf, das obere Drittel dabei freilassend. Nach jedesmaligem Trocknen auf dem Sandbade wiederholt man diesen Anstrich noch zwei bis dreimal, worauf der Ueberzug genügende Stärke erhalten hat. Die Anwendung eines derartigen Schutzes ist auch sehr für Verbrennungsröhren zu empfehlen, die zu Zwecken der Elementaranalyse dienen sollen; er bewährt sich, da er nicht abspringt und keine Luftschicht zwischen sich und dem Glase lässt, besser als jeder andere und die damit versehenen Röhren halten, falls man sie langsam anwärmt und abkühlt, eine sehr grosse Anzahl von Verbrennungen aus.

Im vorliegenden Falle war allerdings jede Röhre nur einmal zu brauchen, schon weil sie, einmal kalt geworden, erneutes Erhitzen nie wieder aushielt. Deshalb habe ich es später vorgezogen, mich eines eisernen Rohres zu bedienen, welches allerdings seiner Wärmeleitfähigkeit halber ziemlich lang gewählt werden musste. Ein Stück Gasleitungsrohr von 15 mm Weite und 1 m Länge wurde in einen kleinen Verbrennungssofen gelegt, so dass sein mittlerer Theil auf die Länge von 20 cm zum vollen Rothglühen erhitzt werden konnte, wobei die Enden genügend kalt blieben, um sie mit Kautschukstopfen verschliessen zu können. Dieses Rohr stand einerseits mit einem Kipp'schen Wasserstoffentwicklungsapparat in Verbindung, andererseits trug es einen Quetschhahn, der, nachdem man das zu erhitzende Gemisch in die Mitte des Rohres gebracht, dieses selbst aber mit Wasserstoff gefüllt hatte, geschlossen wurde. Es durften dann, wenn der Apparat unter den Druck des Gasentwicklers gebracht wurde, keine Gasblasen durch die Wasch- und Trockenflaschen treten, widrigenfalls der Schluss kein dichter war. Hierauf begann man, nachdem der Hahn des Kipp'schen Apparates vollkommen geöffnet worden war, die Erhitzung des mittleren, die Beschickung enthaltenden Theils des Rohres, anfänglich den Quetschhahn nach Bedarf zeitweilig lüftend und ihn erst, nachdem die Rückstauung aufgehört hatte, dauernd geschlossen haltend. Der Verlauf der allmählich eintretenden Gasabsorption liess sich annähernd nach der Zahl der Gasblasen beurtheilen, die in der Minute die Waschflaschen passirten. War die Erhitzung zu Ende, so liess man das Rohr unter dem Druck des Gasentwicklungsapparates erkalten und führte schliesslich seinen Inhalt in ein sorgfältig getrocknetes, warmes Stöpselglas über, welches verschlossen und unter den Exsiccator gebracht wurde. Die Analyse des Products, insbesondere die Bestimmung des darin enthaltenen Wasserstoffs, wurde immer unmittelbar nach seiner Darstellung vorgenommen.

1. Beryllium.

5 g eines Gemenges von 25 Gewichtstheilen (1 Mol.) Berylliumoxyd und 24 Gewichtstheilen (1 At.) Magnesiumpulver wurden in der vorbeschriebenen Weise eine Stunde lang in Rothglühhitze erhalten. Die Wasserstoffabsorption begann langsam und verlief träge, war aber anhaltend. Das Maximum derselben wurde nach Ablauf einer halben Stunde erreicht und entsprach 10 Blasen in der Minute, nach dreistündigem Erhitzen war die Zahl der die Waschflasche passirenden Blasen auf 4 bis 5 gesunken und hielt sich bis zum Ablauf der vierten Stunde, wo der Versuch unterbrochen wurde, constant.

Das erhaltene Product besass helle, bräunlichgraue Farbe, war nicht gesintert und zeigte in Berührung mit der Luft unangenehmen Geruch. Es entwickelte mit kaltem Wasser äusserst spärlich, mit kochendem deutlich, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure stürmisch Wasserstoff, in welch' letzterem Falle ein beträchtlicher Theil unverändert gebliebene Beryllerde ungelöst zurückblieb. In einem Porzellantiegel konnte man es, ohne dass es Veränderung erfuhr, bis zu beginnendem Glühen erhitzen, bei weiterer Temperatursteigerung verglimmte es jedoch und zwar unter deutlicher Bildung einer Wasserstoffflamme und beim Erhitzen im Sauerstoffstrom trat die Flamme, ebenso wie die Entstehung des sie begleitenden Wasserbeschlages, mit besonderer Deutlichkeit hervor. Das Magnesium war während der Erhitzung zum Theil abdestillirt, ein anderer Theil fand sich in Gestalt regulinischer Kugeln im Pulver vor, die sich, indem man dieses behend durch ein kleines, vorher angewärmtes Sieb fallen liess, leicht entfernen liessen.

0.3134 g Substanz gaben 0.1682 g BeO und 0.4789 g $Mg_2 P_2 O_7$; 1.8046 g Substanz lieferten bei der Verbrennung in Sauerstoff 0.0533 g Wasser.

Demnach bestand das Product aus:

Be	19.46
H	0.33
Mg	33.42
O	46.79
	<hr/>
	100.00

und würde sich aus folgenden Verbindungen zusammensetzen:

BeH	3.33
BeO	45.40
MgO	45.03
Mg	6.24
	<hr/>
	100.00

Hierbei ist angenommen worden, dass der gebildeten Wasserstoffverbindung des Berylliums auch wirklich die Formel BeH oder deren Multiplum zukomme, wozu, wie die ferner zu besprechenden

Fälle zeigen, Berechtigung vorhanden ist. Im Uebrigen ergibt sich aus der vorstehenden Analyse, dass die Bildung des Berylliumwasserstoffs mit grosser Unvollkommenheit erfolgt, denn von dem gesammten vorhandenen Beryllium sind nicht mehr als 14.96 pCt. in diese Verbindung übergegangen.

2. Magnesium.

Freies Magnesium verbindet sich nicht direct mit Wasserstoff, wiewohl das käufliche Metall solchen nach Dumas immer eingeschlossen enthält. Der Versuch aber, dieses Element durch Erhitzung eines Gemenges desselben mit seinem Oxyde in nascirenden Zustand zu versetzen und solchergestalt mit Wasserstoff zu vereinigen, kann nicht mehr paradox erscheinen, seit H. N. Morse und J. White jun.¹⁾ nachgewiesen haben, dass Magnesiumoxyd in den Dämpfen des eigenen Metalls Dissociation erfährt. In der That ist es mir gelungen, das Magnesium in gewissem Grade, wenn auch bei Weitem nicht seiner ganzen Menge nach, mit Wasserstoff zu verbinden, indem ich ein Gemenge von 40 Gewichtstheilen (1 Mol.) Magnesiumoxyd und 24 Gewichtstheilen (1 At.) Magnesium in vorbeschriebener Weise im eisernen Rohre vier Stunden lang zum Rothglühen erhitzte. Die Gasabsorption erfolgte ebenso langsam, wie beim Beryllium und entsprach bei Anwendung von 6.5 g des Gemenges nach Ablauf einer halben Stunde 10 Blasen in der Minute, worauf sie sich stetig abminderte und zuletzt auf 3 Blasen gesunken war.

Die erhaltene hellfarbige, fast weisse Substanz war nicht gesintert, zeigte unangenehmen Geruch und entwickelte schon mit kaltem Wasser zwar langsam aber unverkennbar und unter schwachem Geräusch übelriechendes Wasserstoffgas, was ein blosses Gemenge von Magnesia und Magnesium nicht thut. Sie enthielt, wie sich beim Schlämmen zeigte, noch metallisches, regulinisches Magnesium in kleinen Kügelchen eingemengt; der abgeschlämmte Theil bildete eine völlig weisse, sich nur langsam klärende Emulsion, die, auch wenn alles Metall sich abgesetzt hatte, mit Salzsäure eine deutliche Wasserstoffentwicklung lieferte und allmählich in Lösung ging. Im Porzellantiegel unter Luftzutritt erhitzt, entzündete sich die Substanz anfänglich unter Bildung einer Wasserstoffflamme und gerieth gleich darauf in blendendes Glühen, an welches sich unmittelbar die Entstehung einer leuchtenden Magnesiumflamme anschloss. Nahm man die Erhitzung in einem Glasrohr im Sauerstoffstrom vor, so liess sich die Verbrennung des Wasserstoffs noch besser beobachten; es lief dann eine blasse Flamme über den Schiffcheninhalt hinweg oder

¹⁾ N. H. Morse und J. White jun., Amer. Chem. Journ. 13, 128—129
Diese Berichte XXIV, Ref. 295.

es zeigte sich wohl auch wiederholtes schwaches Aufflammen, verbunden mit der Bildung eines Wasserbeschlages, worauf das eigentliche leuchtende Verghlimmen der festen Substanz und die Entzündung des beigemengten Magnesiums folgte.

Das von gröberem Magnesiumkörnern befreite Glühproduct zeigte folgende Zusammensetzung:

0.1801 g Substanz gaben 0.5550 g $Mg_2P_2O_7$; 1.8116 g Substanz lieferten bei der Verbrennung in Sauerstoff 0.0234 g Wasser.

Gefunden:	
Mg	67.33
H	0.14
O	32.53
	100.00

Das würde entsprechen:

MgH	3.54
MgO	82.06
Mg	14.40
	100.00

Man erkennt, dass auch in diesem Falle, ähnlich wie beim Beryllium, die Bildung des Hydrids in sehr unvollkommenem Maasse, nämlich zu 6.42 pCt., stattgefunden hat; immerhin ist es bemerkenswerth, dass sie überhaupt eingetreten ist.

3. Calcium.

Leichter und vollkommener vollzog sich die Bildung des Calciumwasserstoffs, auch wurde sie deutlicher erkennbar, weil ein Gemenge von Kalk und Magnesium nicht so voluminös ist, wie ein solches von Beryllerde oder Magnesia mit Magnesium und man deshalb in dem gegebenen Apparate eine grössere Menge derselben der Erhitzung unterwerfen konnte.

56 Gewichtstheile (1 Mol.) frischgebrannter, reiner Kalk und 24 Gewichtstheile (1 At.) Magnesium wurden nach innigem Zusammenreiben in der Quantität von 15 g im eisernen Rohre der Erhitzung in der Wasserstoffatmosphäre unterworfen. Die Absorption des Gases trat langsam ein und erreichte ihr Maximum nach Ablauf einer halben Stunde, wo 120 Blasen pro Minute die Waschflaschen passirten. Nach einer Stunde wurden noch 60, nach zwei Stunden 30, nach drei Stunden 6 Blasen gezählt und nach vier Stunden war die Gasaufnahme ziemlich zu Ende. Bei Anwendung eines Glasrohres pflegt die Gasabsorption bedeutend früher einzutreten.

Das Product besass hellgraue Farbe und zeigte schwache Sinterung. Beim Liegen an der Luft schwoll es auf und zerfiel zu Pulver, mit Wasser übergossen, entwickelte es auf das Heftigste Wasser-

stoff und in Salzsäure löste es sich unter stürmischer Gasentwicklung. Erhitzte man eines der schwach gesinterten Stücke des Calciumwasserstoffs an einem Ende in der Brennerflamme, so entzündete es sich und umgab sich dabei, während es ruhig verglommte, mit einem wenig leuchtenden Flammenmantel. Auch beim Einwerfen in einen glühenden Tiegel trat erst Flammenbildung und dann ruhiges Verglimmen ein. Im Sauerstoffstrom erhitzt, entflammte sich die Verbindung mit schwacher Explosion und verbrannte bei genügend raschem Gaszufluss mit äusserst intensivem Lichte, dem Knallgaslichte ähnlich. Gleichzeitig schwebte über der verglimmenden Substanz eine ausgedehnte, grünliche Wasserstoffflamme und im kalten Theile des Rohres setzte sich ein reichlicher Wasserbeschlag ab.

0.4994 g Substanz gaben 0.6560 g CaCO_3 und 0.5393 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$;
4.1978 g Substanz lieferten bei der Verbrennung im Sauerstoff 0.3533 g Wasser.

Gefunden:	
Ca	52.55
H	0.81
Mg	23.62
O	23.02
	100.00

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

CaH	33.14
CaO	28.31
MgO	37.66
Mg	0.89
	100.00

Somit waren von dem angewendeten Calcium 61.52 pCt. in Calciumwasserstoff umgewandelt worden.

4. Strontium.

Das in bekannter Weise durch starkes Erhitzen von salpetersaurem Strontium erhaltene Strontiumoxyd, sowohl das selbst dargestellte, wie das käuflich bezogene, erwies sich als durchaus nicht gleich und im Allgemeinen wenig brauchbar für den vorliegenden Zweck. Ein durch Kieselsäure und Thonerde verunreinigtes Präparat ist überhaupt nicht zu brauchen; nachtheilig wirkt ferner ein grösserer Gehalt an Hydroxyd und Carbonat, sowie ein Rückhalt an Nitrat, weil letztgedachte Beimengungen beim Erhitzen des Strontiumoxydes mit Magnesium Anlass zu sehr heftiger Reaction geben können.

Dagegen erhält man ein Strontiumoxyd von bester Beschaffenheit durch heftiges Erhitzen von reinem, durch Fällung mit kohlensaurem Ammonium dargestellten kohlensaurem Strontium. Die Erhitzung

muss in einem Porzellantiegel vorgenommen werden, welchen man in einen Thontiegel einsetzt; der mit der Tiegelwandung in Berührung gekommene, an manchen Stellen verglaste Theil des Glühproductes wird beseitigt und nur der poröse, nahezu weisse Kern des Tiegelinhaltes in einem dichtschiessenden Glase zur Aufbewahrung gebracht. Derselbe ist nahezu reines Strontiumoxyd, enthält kein Superoxyd und sehr geringe Mengen Kohlensäure, Kieselsäure und Thonerde.

Bei Verwendung eines derartigen Präparates vollzieht sich die Bildung von Strontiumwasserstoff nicht allein gefahrlos, sondern auch so leicht und schnell, dass man sie in einer beschlagenen Verbrennungsröhre vornehmen kann. Als in einer solchen 20 g eines Gemenges von 103 Gewichtstheilen (1 Mol.) Strontiumoxyd und 24 Gewichtstheilen (1 At.) Magnesium in beschriebener Weise in der Wasserstoffatmosphäre erhitzt wurden, trat als das anfängliche Rückstauen vorüber war mit beginnendem Rothglühen ein lebhaftes Zuströmen von Wasserstoff ein, welches sich bald verlangsamte und nach Ablauf von zwei Stunden, wohl auch schon früher, sein Ende erreichte.

Das in Wasserstoff erkaltete Glühproduct ist sehr schwach gesintert, von graubrauner Farbe und so oxydabel, dass es sich in Berührung mit der Luft unter Erhitzung sofort grau färbt, in Kurzem unter Aufschwellen und Freiwerden von Wasserstoff in ein weisses lockeres Pulver in Strontiumhydroxyd übergehend. Nähert man ihm während dieser Umwandlung ein brennendes Streichholz, so sieht man eine ausgedehnte Wasserstoffflamme darüber hinhuschen.

Auch beim Einwerfen von Strontiumwasserstoff in einen glühenden Tiegel tritt Entflammung und gleich darauf ruhiges Verglimmen ein und beim Erhitzen im Sauerstoffstrome entzündet sich die Substanz mit kurzem Schlage, das Rohr mit einer Wasserstoffflamme erfüllend, die sich zwar sofort verkleinert, aber solange sichtbar bleibt, als das Verglimmen anhält. Mit Wasser übergossen, braust das Pulver unter Wasserstoffentwicklung auf, dabei unter Erhitzung in Strontiumhydroxyd übergehend, in Chlorwasserstoffsäure löst es sich mit stürmischer Heftigkeit. Die dauernde Aufbewahrung desselben ist nur im zugeschmolzenen Glasrohre möglich.

Als käufliches Strontiumoxyd, dessen Gehalt von kohlensaurem Strontium 32.40 pCt. betrug, in der vorbeschriebenen Weise der Reduction mit Magnesium innerhalb einer Wasserstoffatmosphäre unterworfen wurde, musste man sehr aufmerksam sein, weil die anfänglich eintretende Kohlenoxydentwicklung ein fortgesetztes Lüften des Quetschhahnes nöthig machte, die Reduction selbst aber unter Feuererscheinung erfolgte. Im gleichen Augenblicke trat eine ganz rapide Wasserstoffabsorption ein, was darauf hindeutet, dass die Bildung des Strontiumwasserstoffs und wahrscheinlich auch diejenige der analogen Verbindungen anderer

Metalle sich um so leichter vollzieht, je höher die Temperatur ist. Nachhaltig war in diesem Falle die Wasserstoffaufnahme nicht, sie währte nur wenige Minuten, vielleicht weil der Rohrinhalt bei dem heftigen Erglühen starke Sinterung erfahren hatte. Auch war das Product durch ausgeschiedene Kohle dunkel gefärbt und sein Wasserstoffgehalt betrug nur 0.62 pCt., also wesentlich weniger als der der aus reinem Strontiumoxyd erhaltenen Verbindung, deren Analyse folgendes Ergebniss lieferte:

0.3210 g Substanz gaben 0.3733 g SrCO_3 und 0.2667 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 3.0334 g Substanz lieferten bei der Verbrennung in Sauerstoff 0.2063 g H_2O .

	Gefunden
Sr	68.99
H	0.75
Mg	18.18
O	12.08
	100.00

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Sr H	66.23
Sr O	4.17
Mg O	28.93
Mg	0.77
	100.00

Somit waren 94.91 pCt. des angewendeten Strontiums in Strontiumwasserstoff umgewandelt worden.

5. Baryum.

Der Versuch, die Metalle der alkalischen Erden mit Wasserstoff zu verbinden, war, wie bereits im Eingange dieser Abhandlung erwähnt worden ist, unter Anwendung der Oxyde des Calciums und des Baryums schon früher und zwar ohne Erfolg vorgenommen worden. Dass die Bildung des Calciumwasserstoffs damals der Beobachtung entging, kann, da dieselbe nur langsam eintritt und bei Weitem nicht so auffallend verläuft, wie diejenige des Cer- oder des Lanthanwasserstoffs, nicht Wunder nehmen; die viel lebhaftere des Baryumwasserstoffs dagegen würde wohl kaum übersehen worden sein, wenn sie nicht durch die Gegenwart fremder Substanzen stark beeinträchtigt würde. Nun ist es aber ziemlich schwer, ein genügend reines Baryumoxyd darzustellen. Das käufliche Präparat, dessen ich mich zuerst bedient hatte, war stark kieselensäure- und thonerdehaltig und zeigte bei der Reduction durch Magnesium nicht die mindeste Wasserstoffabsorption und so musste denn vor Allem auf die Erlangung eines thunlichst reinen Baryumoxydes Bedacht genommen werden. Es wurde

diese schliesslich dadurch erreicht, dass man in einem grossen Tiegel aus Elgersburger Porzellan, der in einen Thontiegel eingesetzt worden war, eine Quantität salpetersaures Baryum im Windofen derart zur Zersetzung brachte, dass sich zunächst die Tiegelwände mit einer dicken Kruste von Baryt bekleideten, und sodann mit dem Eintragen des Salzes in kleinen Portionen fortfuhr, jedesmal das anfänglich eintretende Aufschäumen und darauffolgende Starrwerden abwartend. Nach kurzem aber heftigem Glühen wurde ausschliesslich der in der Mitte des Tiegels befindliche Theil der erhaltenen porösen Masse für den Versuch verwendet, der mit der Tiegelwandung in Berührung gekommene aber bei Seite gelassen. Da dieses Product jedoch nicht ganz frei von Nitrat und Superoxyd war, so musste es vor seiner Verwendung in einem mit Silberblech ausgekleideten Verbrennungsrohre längere Zeit im Wasserstrom zum Glühen erhitzt werden. Dabei bildete sich eine entsprechende Menge Baryumhydroxyd, welches man seinerseits wieder in gleich zu beschreibender Weise zerstörte.

Das so erhaltene Präparat war zwar nicht ganz rein, aber doch viel reiner, als das käufliche, dessen Thonerdegehalt allein über 8 pCt. betrug. Es fanden sich darin:

BaO	71.26
Ba(OH) ₂	18.13
BaCO ₃	7.34
Al ₂ O ₃	1.87
SiO ₂	1.40
	100.00

Der dem Hydroxyd entsprechende Wassergehalt war in diesem Falle aus der Differenz gefunden worden, doch kann man ihn, was hier mit eingeschaltet werden möge, auch direct bestimmen, indem man eine gewogene Menge der Substanz einige Zeit in einem Strom von Kohlensäure zum Glühen erhitzt und das in Folge der Bildung von kohlensaurem Baryum freiwerdende Wasser im Chlorcalciumrohr auffängt.

Zur Reduction von 171 Gewichtstheilen (1 Mol.) des vorgenannten Baryumoxyds waren statt 24 Gewichtstheilen (1 At.) Magnesium 31 Gewichtstheile von diesem erforderlich. Die Erhitzung des Gemenges erfolgte der besseren Beobachtung halber nicht im Eisenrohr, sondern in einer beschlagenen Verbrennungsrohre. In dieser wurden 20 g der feinerriebenen Mischung zu einer etwa 16 cm langen Schicht ausgebreitet, dieselbe durch Aufklopfen geebnet und nun zunächst einer einstündigen, nicht ganz bis zum Glühen gehenden Erhitzung unterworfen, während ein mässig rascher Wasserstoffstrom das Rohr passirte. Auf solche Weise gelang es, das vorhandene Baryumhydroxyd, welches

bei der späteren Reduction mit Magnesium Anlass zu heftiger Verpuffung geben würde, nach dem Vorgange.



also unter Wasserstoffbindung, zu zerlegen, ohne dass im Uebrigen eine Veränderung des Rohrinhaltes sichtbar geworden wäre.

Nachdem dies geschehen, wurde die weitere Operation gefahrlos. Der am Ende des Rohres befindliche Quetschhahn konnte geschlossen, der Hahn des Wasserstoffentwicklungsapparates aber, wie erforderlich, ganz geöffnet und die zur Herbeiführung der Reduction erforderliche Temperatursteigerung vorgenommen worden. Zu grösserer Sicherheit verfuhr man derart, am Ende des Rohres beginnend, zunächst nur einen Gasbrenner vollkommen öffnete, dabei durch zeitweiliges Lüften des Quetschhahns die anfänglich eintretende, sich an den Waschflaschen kundgebende Stauung aufhebend und nun erst den Vollzug der von Schwärzung des Glases begleiteten Reaction abwartete, bevor man den nächstfolgenden Gasbrenner in volle Wirksamkeit setzte.

Während die früheren, mit stark verunreinigtem Baryumoxyd vorgenommenen Versuche keine Gasabsorption ergeben hatten, war nun der Erfolg ein überraschend befriedigender. Sowie Rothgluth eintrat, begann auch das Zuströmen von Wasserstoff durch die Waschflaschen und es wurde derselbe so lebhaft aufgenommen, dass das Zählen der Gasblasen ganz unmöglich gewesen wäre. Die Absorption nahm selbst bei Anwendung grösserer, bis zu 50 g gesteigerter Mengen des Gemisches einen raschen Verlauf und war nach zwei Stunden gänzlich zu Ende.

Nach dem Erkalten in der Wasserstoffatmosphäre wurde der Rohrinhalt sofort in einem angewärmten Stöpselglas unter Verschluss und dieses in den Exsiccator gebracht. Er bildete eine schwach gesinterte Masse von hellgrauer Farbe, die sich beim Eintragen in einen glühenden Tiegel sofort entflamte und sich beim Erhitzen im Sauerstoffstrom mit schwachem Schläge entzündete, dabei in ruhiges, von Flammenbildung begleitetes Verglimmen gerathend. Das dabei entstehende Wasser wurde vom Sauerstoffstrom weitergeführt und condensirte sich im kühleren Theile des Rohres, so dass die Bildung von Baryumhydroxyd nicht einzutreten vermochte. Gleich der entsprechenden Strontiumverbindung erhitzt sich auch der Baryumwasserstoff beim Liegen an der Luft freiwillig und zerfällt unter Aufschwellen zu einem weissen Pulver. Auch unter dem Exsiccator färbt er sich weiss, zeigt aber kein Zerfallen, wenn er in Stückenform angewendet worden war. Mit Wasser zusammengebracht, entwickelt er unter Erhitzung höchst stürmisch Wasserstoff und geht in Baryumhydroxyd über, in verdünnter Salzsäure löst er sich unter Zischen rasch auf.

0.6170 g Substanz gaben 0.7725 g BaSO₄, 0.3574 g MgSO₄, 0.0101 g Al₂O₃, 0.0062 g SiO₂; 3.1845 g Substanz lieferten bei der Verbrennung in Sauerstoff 0.1461 g Wasser.

Das entspricht folgender Zusammensetzung:

Ba	73.65
H	0.51
Mg	12.67
O	11.85
Al	0.88
Si	0.44
	100.00

Der Sauerstoffgehalt ist, wie bei allen übrigen Analysen, aus der Differenz gefunden worden. Im vorliegenden Falle ergibt sich, selbst wenn man annimmt, dass Aluminium und Silicium als Oxyde vorhanden seien, ein kleines Sauerstoffplus, doch unterliegt es trotzdem keinem Zweifel, dass das Baryum der Hauptsache nach, und zwar zu 94.66 pCt. im Baryumwasserstoff von der Formel BaH übergegangen ist. Es wären dann in der Substanz vorhanden:

BaH	70.33
BaO	4.27
MgO	20.99
Al ₂ O ₃	1.66
SiO ₂	0.97
O (Plus)	1.73
	100.00

Aus vorstehenden Mittheilungen ergibt sich, dass sämtliche zweiwerthige Elemente, soweit sie den sogenannten Leichtmetallen zugehören, im Stande sind, Wasserstoffverbindungen zu bilden, dass die Bildung sich jedoch, wenigstens bei der hier in Anwendung gekommenen, lebhaften Rothglühhitze nicht überschreitenden, also immerhin nur mässig hohen Temperatur, in den meisten Fällen langsam und in wenig auffallender Weise vollzieht. Es sind Andeutungen dafür vorhanden, dass weitere Temperatursteigerung die Bildung begünstigt, ausserdem aber scheint die Neigung der fraglichen Elemente, Wasserstoffverbindungen einzugehen, in Beziehung zum Atomgewichte zu stehen und in geradem Verhältniss zu diesem zu wachsen.

Auffallend kann es erscheinen, dass sämtliche der hier erwähnten Hydride glanzlose, erdige Massen darstellen, während die Wasserstoffverbindungen der Alkalimetalle, Na₄H₂ und K₄H₂, von Troost und Hautefeuille¹⁾ als metallglänzend und silberweiss beschrieben werden. Uebrigens machte sich auch bei der Vornahme der vor-

¹⁾ Troost und Hautefeuille, Compt. rend. 78, 807.

erwähnten Reductionsversuche, sobald dieselben in Kaliglarröhren erfolgten, die Bildung einer geringen Menge glänzenden, selbstentzündlichen Kaliumwasserstoffs nicht selten bemerklich.

Es mag vorläufig dahingestellt bleiben, ob den Wasserstoffverbindungen der zweiwerthigen Elemente die allgemeine Formel R^2H oder $R^2_2H_2$ oder $R^4_4H_4$ zukommt, oder ob dieselben einer noch weiter gehenden Vervielfachung bedarf. Jedenfalls ist der Nachweis, dass solche Verbindungen existiren, von allgemeinem chemischen Interesse sowie von Wichtigkeit in Bezug auf das Gesetz der Periodicität und die Werthigkeitslehre. Er hat auch noch eine andere, schon bei der Besprechung des Cerwasserstoffs¹⁾ hervorgehobene Bedeutung, denn er lenkt Gedanken und Betrachtungen unwillkürlich auf das Werden der Schöpfung, auf die in verschiedenen Alters- und Entwicklungsstadien stehenden kosmischen Gebilde, die sich in unendlich höherer Temperatur befinden, als die einer weit vorgeschrittenen Abkühlung anheimgefallene Erde. Das Spectroskop giebt Kunde von der ganz hervorragenden Rolle, welche der Wasserstoff beim Weltenaufbau gespielt hat und noch spielt; es verräth uns aber auch das Vorhandensein gerade derjenigen Elemente in den muthmaasslich heissesten Fixsternen, von denen wir nunmehr wissen, dass sie in hoher Temperatur Wasserstoffverbindungen, und zwar anscheinend sehr feuerbeständige Wasserstoffverbindungen, zu bilden vermögen.

Auch in der der spectroscopischen Untersuchung leichter zugänglichen Sonnenatmosphäre treten uns die gleichen Bestandtheile entgegen. Wenn man in den Protuberanzen Gasausbrüche zu erblicken hat, die neben Wasserstoff Magnesium und Calcium, Letzteres sogar vielleicht in überwiegender Menge, enthalten, so erscheint von jetzt ab die Annahme nicht mehr ungerechtfertigt, dass dieselben aus Calcium- und Magnesiumwasserstoff, wenn auch im Zustande der Dissociation, bestehen, die, wenn Letzteres der Fall, in den verhältnissmässig kalten Höhen, zu denen sie emporgeschleudert werden, plötzlich Rückbildung erfahren, wodurch sich das unbegreiflich rasche Verschwinden dieser Gasmassen und vielleicht auch andere Erscheinungen auf der Sonnenoberfläche erklären lassen würden. Jedenfalls ist es ein Gewinn, dass man fortan mit bestimmten Wasserstoffverbindungen derjenigen metallischen Elemente rechnen darf, die, wie das Calcium und das Magnesium, vorwiegend in der Atmosphäre der Sonne und anderer Fixsterne auftreten.

Wie Janssen's auf der Höhe des Montblanc vorgenommene spectroscopische Untersuchungen ergeben haben, scheint auf der Sonne oder doch in deren Gashülle der Sauerstoff zu fehlen. Aber

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 398.

selbst wenn er zugegen wäre, würde das die Möglichkeit des gleichzeitigen Vorhandenseins der erwähnten Wasserstoffverbindungen der Erdmetalle nicht ausschliessen, weil diese noch bei Temperaturen Beständigkeit haben können, welche oberhalb der Dissociationstemperatur des Wassers liegen. Stellt man sich aber einen Himmelskörper vor, der sich im Zustande einer Erhitzung befindet, bei welcher beispielsweise Calciumwasserstoff neben freiem Sauerstoff zu existiren vermag, einer Erhitzung, in welcher sich dereinst wohl auch einmal die Erde befunden hat, und denkt man sich diesen Himmelskörper der Abkühlung anheimfallend, so muss einmal der Punkt erreicht werden, bei welchem der Calciumwasserstoff sich unter Flammenbildung entzündet und es würde dann das Schauspiel eines Weltbrandes eintreten, ähnlich demjenigen, welcher im Jahre 1866 an einem Sterne der nördlichen Krone wahrgenommen worden ist.

Und rechnet man endlich mit einer noch weiter fortschreitenden Abkühlung, einer solchen, wie die Erde sie in weit zurückliegender Zeit bereits erfahren hat, so wird das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs, das Wasser, auf das Verbrennungsproduct des Calciums, den Kalk, chemisch einzuwirken beginnen, es wird sich Calciumhydroxyd bilden oder es wird sich unter Mitwirkung anderer vorhandener Elemente, wie z. B. des Siliciums oder des Kohlenstoffs, die Entstehung von Calciumsalzen vollziehen und das Wasser im freien Zustande übrig bleiben, wie es auf unseren Planeten bereits geschehen ist. Vorgänge, wie die letztgenannten, liegen aber ihrem Wesen nach dem menschlichen Fassungsvermögen nahe genug, um sie deuten und verstehen zu können, denn sie fallen in unser Machtbereich, als wir im Stande sind, sie künstlich hervorzurufen. Durch die Auffindung hitzewiderstandsfähiger Wasserstoffverbindungen der Erdmetalle werden wir in Zukunft vielleicht auch dem Verständniss der Vorgänge in der glühenden Atmosphäre der Fixsternwelten näher kommen und wenn dieses trotzdem noch immer ein bedeutendes Maass von Phantasie voraussetzt, so beginnt doch die Phantasie selbst in der Wissenschaft erlaubt zu werden, sobald sie sich auf thatsächliche Beobachtung aufbaut.

III. Gruppe.

Ueber das Verhalten, welches die Elemente der dritten Gruppe mit Ausnahme der ihr zugehörigen Schwermetalle im nascirenden Zustande dem Wasserstoff gegenüber zeigen, ist nur wenig nachzutragen.

Die Fähigkeit des Bor's, sich mit Wasserstoff zu verbinden, ist bereits erwiesen ¹⁾, wenn es auch nicht hat gelingen wollen, einen der

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 773.

Formel B_2H_3 entsprechenden Borwasserstoff darzustellen. Auch auf dem zuerst beim Cerium eingeschlagenen Wege entsteht ein solcher nicht, denn beim Erhitzen eines Gemenges von 70 Gewichtstheilen (1 Mol.) Borsäureanhydrid mit 72 Gewichtstheilen (3 At.) Magnesium in der Wasserstoffatmosphäre war keine Spur von Gasabsorption zu bemerken.

Die gleiche Wahrnehmung wurde beim Aluminium gemacht, denn ein Gemenge von 102 Gewichtstheilen (1 Mol.) Aluminiumoxyd und 72 Gewichtstheilen (3 At.) Magnesium vermochte im Reducionsmoment ebenfalls keinen Wasserstoff aufzunehmen.

Die Prüfung des Scandiums und des Ytterbiums in der erwähnten Richtung vermochte ich Mangels an Material halber nicht vorzunehmen, doch steht zu erwarten, dass auch sie Verbindungen mit Wasserstoff eingehen werden.

Erfolgreich war dagegen der Versuch, das Yttrium im Reducionsmomente mit Wasserstoff zu vereinigen. Das aus Gadolinit dargestellte Yttriumoxyd war frei von Ceriterden, enthielt aber noch Erbium und gab demgemäss eine röthlich gefärbte Lösung. Beim Erhitzen von 15 g eines Gemenges von 226 Gewichtstheilen (1 Mol.) Yttriumoxyd und 72 Gewichtstheilen (3 At.) Magnesium in der Wasserstoffatmosphäre trat irgend welche auffällige Erscheinung nicht ein, doch machte sich, als Glühhitze erreicht war, eine zwar mässige, aber deutliche Wasserstoffabsorption bemerkbar, die anfänglich 150 Gasblasen in der Minute entsprach, sich dann rasch abminderte und nach Ablauf einer Stunde ihre Endschaft vollkommen erreicht hatte. Das Product besass licht bräunlichgraue Farbe und schien noch freies Magnesium zu enthalten. Es entwickelte mit kaltem Wasser kein, mit kochendem Wasser sehr wenig, mit Salzsäure in heftigster Weise Wasserstoffgas, verbrannte beim Erhitzen an der Luft mit deutlicher Flammenbildung und lieferte namentlich bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom eine rasch über dem Schiffcheninhalt hinlaufende, schwach leuchtende Flammeneerscheinung, dabei in gleichmässiges Verglimmen gerathend. Das Entstehen einzelner Funkenblitze deutete sichtlich auf das Vorhandensein beigemengter Magnesiumpartikel hin.

0.5924 g Substanz gaben 0.5251 g Y_2O_3 und 0.2856 g $Mg_3P_2O_7$; 3.0973 g Substanz lieferten beim Verbrennen in Sauerstoff 0.0585 g Wasser.

	Gefunden:
Y	69.84
H	0.21
Mg	10.54
O	19.41
	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>
	10.000

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Y_2H_3	12.88
Y_2O_3	72.56
MgO	10.15
Mg	4.41
		100.00

Die Umwandlung in die Wasserstoffverbindung hatte nur 18.44 pCt. vom angewendeten Yttrium betragen, während sie beim Lanthan ¹⁾ eine vollkommene gewesen war. Immerhin steht es nun fest, dass das Lanthan nicht das einzige dreiwertige Element ist, welches sich in statu nascendi mit Wasserstoff zu verbinden vermag und die Auffindung dieser Analogie ist deshalb von einer gewissen Bedeutung.

Freiberg (Sachsen), den 13. Juni 1891.

Laboratorium der Königlichen Bergakademie.

319. Herman Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Juni.)

Ausser den in der ersten ²⁾ Mittheilung genannten Jodmethylaten versuchte ich noch, einige andere für die Untersuchung zu gewinnen, machte dabei jedoch die Erfahrung, dass eine Anzahl von Chinolinderivaten sich mit Jodmethyl unter keinen Umständen verbindet. Dieses indifferente Verhalten tertiärer Amine ist schon früher ³⁾ beobachtet worden. Das Eigenthümliche für Chinolinderivate ist, dass isomere Verbindungen ein so durchaus verschiedenes Verhalten zeigen, wie die folgende Tabelle vor Augen führt. Während die in der ersten Spalte angeführten Körper leicht und vollständig in die Jodmethylate übergehen, zeigen die in der zweiten befindlichen sich Jodmethyl gegenüber indifferent.

Eine äusserst scharfe Reaction auf Jodmethylate ist der intensiv bittere Geschmack, der allen löslichen Salzen quaternärer Ammoniumbasen zukommt. In den acht Fällen von Indifferenz, die ich prüfte, zeigte die wässrige Auskochung der Reaktionsmasse keinen bitteren Geschmack: es hatte sich also keine Spur von Jodmethylat gebildet.

Die Tabelle enthält neben jeder Verbindung die Farbe des Jodmethylats und den Namen des Chemikers, der das Verhalten zu Jodmethyl zuerst prüfte. Die Angaben, die ich nachprüfte, sind mit einem D. versehen.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 839.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 690.

³⁾ z. B. Emil Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190, 105.