

365. A. C. Christomanos: Zur Verbrennung des Magnesiums.
(Eingegangen am 15. Juni 1903.)

Nur unter ganz günstigen Umständen verbrennt Magnesium-Band oder -Draht oder -Pulver an der Luft glatt zu Magnesiumoxyd (MgO). So z. B. wenn das Metall in reinem Sauerstoffgase verbrannt wird, oder wenn bei der Verbrennung an der Luft die resultirende Asche fortwährend durch einen Bunsen-Brenner erhitzt wird, wobei dann diese Asche blendend weiss ohne schwarzgraue Partikelchen erscheint. Das Gewicht dieser Asche übersteigt übrigens dasjenige des angewendeten Metalls durchaus nicht um das Gewicht des aufgenommenen Sauerstoffs; denn ein grosser Theil, ja überwiegend der grösste Theil des Magnesiums verdampft als weisser Rauch, der zwar dicht aussieht, aber so subtil ist, dass er sich selbst beim Ableiten durch einen kräftigen Aspiratorluftstrom und Verdichten in gekühlten Vorlagen oder zusammenhängenden Glaskugeln nicht derart condensiren lässt, dass sein Gewicht und das der Asche dem Gewichte des verwandten Magnesiums und des zur Bildung von Magnesiumoxyd nöthigen Sauerstoffs auch nur annähernd gleichkommt.

Berührt nun die Magnesiumflamme irgendwie die Glaswand des Apparates, in welchem die Verbrennung vorgenommen wird, oder eine Marmorplatte, oder sonst einen festen und kalten Körper, wie z. B. eine Glasscheibe, Kupfer-, Aluminium-, Eisen-, Platin- oder Goldblech, so setzt sich darauf aus der Flamme ein von feinem, weissem Magnesiastaub umgebener bleigrauer bis tiefschwarzer Fleck ab¹⁾, der in den meisten Fällen leicht durch Reiben mit einem Lappen zu verwischen ist, sofort aber durch verdünnte Salzsäure entfernt werden kann. Nur wenn man eine glatte Marmorfläche vorher stark erhitzt hat (etwa durch eine Löthrohr- oder Gebläse Flamme), haftet der schwarze Fleck fester an, wird nach längerem Erhitzen durch die Magnesiumflamme tiefer und sozusagen eingezätzt und lässt sich durch blosses Bespülen mit verdünnter Salzsäure nicht mehr leicht entfernen.

Im ersten Falle hat sich Magnesiumdampf niedergeschlagen, im zweiten ist durch das brennende Magnesium der Marmor wirklich chemisch geätzt worden, indem sich in den berührten Theilen Kohlenstoff abgesetzt hat.

Die reducirende Wirkung des brennenden Magnesiums ist durch Cl. Winkler's klassische Arbeit²⁾ so vollständig studirt worden, dass

¹⁾ Ich zeigte diesen Versuch seit Jahren schon in der Vorlesung und zuletzt in der Section X des IV. Congresses für angewandte Chemie in Paris und schrieb mit der Magnesiumflamme Namen in schwarzer Farbe auf weisse Marmorplatten. Siehe darüber *Compte rendu du IV. Congrès de Chimie appliquee*. Paris 1902. Tome I, pg. 196.

²⁾ Diese Berichte 23, 44, 120, 154, 772, 2642 [1890]; 24, 873, 1966 [1891].

da kein Wort mehr hinzuzufügen ist. So wie aus Kohlensäure durch brennendes Magnesium unter Sprühen und einem trocken, knatternden Geräusch zum Theil Kohlenstoff ausgeschieden wird,



so tritt auch beim Marmor- oder Kreide-Pulver durch Erhitzen mit Magnesium-Pulver oder -Stücken eine deutliche Reduction und Schwarzfärbung ein: $\text{CaCO}_3 + 2 \text{ Mg} = \text{CaO} + 2 \text{ MgO} + \text{C}$. Es war also natürlich, dass man auch die Schwärzung einer Marmorplatte durch eine darüber hingestrichene Magnesiumflamme vorerst für eine durch Reduction hervorgerufene Kohlenabscheidung und mithin Aetzung ansah. Als aber dieselbe Schwarzfärbung auch bei anderen Körpern — Glas und Metallen — eintrat, die keine Spur von Kohlenstoff enthielten, da musste wohl die Natur dieser Schwärzung eingehender untersucht werden.

Nach dem ersten Eindruck zu urtheilen, ist die Schwärzung entweder die Folge der Condensation des Magnesiumdampfes, oder aber der Bildung eines Oxydationszwischenproductes, etwa $\text{MgO} + \text{Mg}$, oder eines Suboxydes, Mg_2O . Schon W. Beetz¹⁾ hatte den Verdacht der Existenz eines Suboxyds, sei es durch unvollständige Verbrennung oder durch elektrolytische Prozesse gebildet. Auch Cl. Winkler fiel das regelmässige Eintreten der Schwarz- oder Braun-Färbungen bei der Reduction mittels Magnesiums auf; er erklärte aber diese Erscheinung durch die Bildung von Carbiden und Siliciuren des Magnesiums oder durch die Desoxydation von Metalloxyden, wie Al_2O_3 zu 2 AlO ²⁾. Hier aber, bei der Schwärzung durch blosser Berührung mit der ausserordentlich dampffreie Flamme, kann es sich wohl nicht um einen tiefer greifenden Reductionsprocess handeln, sondern einzig und allein um eine Abscheidung und Ablagerung von Bestandtheilen des flüchtigen Dampfes, umsomehr, als ich schon früher zu beobachten Gelegenheit hatte³⁾, dass eine analoge auffallende Schwärzung von Glas, Porzellan, Marmor oder Metalloberflächen in ganz derselben Weise auch bei der Berührung hellglühender und Dämpfe abgebender Metalldrähte aus Zink, Kupfer, Blei und Aluminium stattfindet, wenn dieselben nöthigenfalls durch die Flamme des Knallgasgebläses zum Entzünden gebracht werden. Auch Silber und Gold geben so sichtbare dunkle Beschläge; und vom Antimon ist es schon längst bekannt, dass die glühende und rauchende Metallkugel auf Kohle einen dunkel-

1) Pogg. Ann. 127, 45; siehe auch Erdmann, Lehrb. für anorgan. Chem. 1898, 559.

2) l. c.

3) Siehe Sitzungsberichte der naturwissenschaftlichen Section des Syllagos »Parnass«, Athen 1892.

grauen bis weissen Beschlag liefert, der beim Auffallen des weissglühenden, geschmolzenen Metalls auf Holz-, Marmor-, Glas- oder Porzellan-Platten sich in Form tiefschwarzer Spuren kundgiebt, welche die sich radial zerstreunenden Kügelchen bis zu deren Verschwinden verfolgen. Das Auffallende bei der Bildung des schwarzen Beschlages durch die Magnesiumflamme liegt aber nur darin, dass dieselbe bei der leichten Brennbarkeit des Metalls so überaus leicht und reichlich erfolgt.

Nun hat aber dieser schwarze Beschlag des Magnesiumdampfes auch seine Eigenthümlichkeiten, und es ist nicht so leicht festzustellen, in welchen quantitativen Verhältnissen er sich bildet, sowie ob er nur aus höchst fein vertheiltem Metall besteht.

Um recht viel von diesem Beschlag zu erhalten, bewegt man Stücke von Magnesiumband, deren freies Ende man eben an der Flamme einer Kerze oder eines Brenners angezündet hat, auf einer horizontalen Marmorplatte oder besser auf der horizontal gehaltenen Oberfläche einer Fensterscheibe in nicht allzu raschem Tempo derart hin und her, dass das brennende Metall sich eben an der Fläche reibt. Es geht dabei zwar viel Magnesium als weisser Magnesia Rauch in die Luft, es bleibt aber ausser den sich hin und wieder ablösenden weissen Magnesiapartikeln dennoch genug Magnesiumdampf an der Glasfläche als bald tiefschwarzer, bald dunkelblei- oder tauben-grauer Beschlag anhaften. Derselbe lässt sich dann gut abschaben und in einem verschliessbaren Gefässe aufheben. Von dem so resultirenden Pulver bekommt man natürlich nicht immer dieselbe Menge aus gleichen Quantitäten Magnesiumband, sowie man auch nicht immer dieselben Mengen weisser Magnesiaasche erhält, wenn man Magnesium-Draht oder -Band frei an der Luft so vollständig als möglich verbrennt. Meine diesbezüglichen Versuche ergaben, was die Ausbeute an rein weisser Magnesia anbelangt, genau die auch von Hrn. Cl. Winkler¹⁾ erzielten Resultate (für die dünnen Bänder).

Je 10 Versuche ergaben im Mittel:

1 Meter Magnesiumband verschiedener Breite	
a) von der Breite 2.5 mm	b) von der Breite 6.0 mm
wog 0.5106 g,	wog 3.1384 g,
gab beim freien Verbrennen	
weisse MgO (Asche) 0.1423 »	1.5531 »
woraus berechnet Mg = 0.0861 »	Mg = 0.9374 »

Indess auch diese Asche war nicht rein weiss, sondern wies noch manche grauen Punkte auf, welche, wie Morse und J. White²⁾ an-

¹⁾ Diese Berichte 23, 120 [1890]. ²⁾ Diese Berichte 24, Ref. 295 [1891].

nehmen, möglicherweise von einer Dissociation herrühren, die die Magnesia im Magnesiumdampfe erleiden dürfte.

Zieht man die aus der Asche berechnete Magnesiummenge vom Gewichte des zur Verbrennung angewandten Magnesiums ab, so findet man, dass sich bei derselben in Dampfform verflüchtigt haben:

$$0.4245 \text{ g} \qquad 2.2010 \text{ g,}$$

oder dass beim Verbrennen von verschieden breiten Magnesiumbändern an der Luft von 100 Gew.-Th. Magnesium

$$\begin{array}{l} \text{zu MgO verbrannt werden} \quad 16.86 \text{ pCt.} \quad \quad 29.86 \text{ pCt.}, \\ \text{sich als Dampf verflüchtigen} \quad 83.14 \text{ »} \quad \quad 70.14 \text{ »} \end{array}$$

woraus erhellt, dass zur Erzeugung von Magnesiumlicht die breiteren Magnesiumbänder vortheilhafter als die schmalen sind, indem von denselben mehr Metall mit leuchtender Flamme zu Oxyd verbrannt wird und sich weniger verflüchtigt.

Was nun ferner die oben beschriebene Beschlagbildung betrifft, so ist natürlich auch hier ein Verlust an Metall zu constatiren, der aber viel geringer ist, als bei der unbehinderten Verbrennung.

Im Mittel ergaben 10 Versuche, dass man aus 1 g Magnesium 0.9322 g von der Glastafel abgeschabten grauen Beschlag erhält und dass der scheinbare Verlust 6.78 pCt. beträgt. Als aber der Gehalt dieses Beschlags an metallischem Magnesium bestimmt wurde, ergab sich für je 100 Theile des grauen Pulvers die Zusammensetzung:

$$\text{Mg} = 69.053 \text{ pCt.},$$

woraus unter der Voraussetzung, dass sich kein Suboxyd gebildet habe, berechnet wurde:

$$\begin{array}{l} 100 \text{ Theile Beschlag enthalten} \quad \quad \text{MgO} = 78.063 \text{ pCt.}, \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{Mg} = 21.937 \text{ »} \end{array}$$

und es hatten sich mithin trotz aller Vorsicht verflüchtigt 30.947 pCt. Magnesiummetall.

Der in Form eines schwarzgrauen Pulvers von der Glasscheibe oder von der Innenwand eines Lampencylinders abgeschabte Beschlag, dessen Zusammensetzung je nach der Art seiner Bereitung innerhalb enger Grenzen nur unbedeutend variirt und ein Gemenge darstellt von beiläufig 22 pCt. höchst fein vertheiltem Magnesiummetall mit 78 pCt. Magnesiumoxyd, lässt sich in verschlossenen Gefäßen unbeschränkt lang aufbewahren, ohne eine Veränderung zu erfahren, und zeigt folgende Eigenschaften.

Beim Abbrennen von Magnesiumband an freier Luft ist deutlich zwischen der blendenden Flamme und der weissglühenden, sich vielfach windenden Magnesiaasche ein dunkler Hof zu unterscheiden, der aus noch unverbranntem Magnesiumdampf besteht. Jede Berührung

dieses Hofes mit einem festen, kalten Körper giebt Beschlag und die Asche schwärzt sich. Selbst wenn die schon verbrannte Asche noch weissglühend auf eine feste Unterlage fällt, bildet sich ringsum noch der dunkle Beschlag.

Wird dieser Beschlag mit der Bunsen-Flamme selbst nach längerer Zeit noch weiter erhitzt, so verglimmt derselbe mit blendendem, etwas röthlichgelben Licht, wobei sich besonders winzige, in der Aschenmasse vertheilte Punkte durch intensives Aufleuchten bemerkbar machen. Durch dieses wiederholte Glühen der Asche oder des Beschlages werden dieselben schliesslich ganz weiss (MgO) und zeigen dann nicht mehr das Aufleuchten, wenn sie wieder geglüht werden.

Das Beschlagpulver, mit Wasser vermischt, löst sich in demselben nicht auf und reagirt vorerst garnicht damit. Nach Verlauf von 1—2 Minuten aber erwärmt sich die Masse und das Wasser sehr stark und es beginnt eine lebhaft und lang anhaltende Gasentwicklung. Nimmt man einen grösseren Ueberschuss an Wasser, so fühlt man keine stärkere Erwärmung, die Gasentwicklung dagegen ist auch dann eine lebhaft. Das Gas ist reiner Wasserstoff, wie aus der farblosen Flamme zu schliessen ist. — Dem Geruch nach aber ist das Gas nicht vollständig rein, denn derselbe erinnert, wenn auch ganz schwach, an Silicium-, Arsen-, Phosphor- oder Kohlen-Wasserstoff, deren Gegenwart ja auch ganz gut möglich sein kann, wenn man annimmt, dass das käufliche Magnesiumband nicht aus chemisch reinem Material hergestellt wird. Durch Reactionen jedoch war selbst bei 5 g Beschlag nichts von solchen Beimischungen zu entdecken. Das Ende der Einwirkung des Wassers ist schliesslich immer die völlige Umwandlung des dunkelgrauen Pulvers in einen beinahe weissen, voluminösen Niederschlag aus MgO_2H_2 .

Um die Ausscheidung des Wasserstoffgases prägnant zu zeigen, überschichte ich das Beschlagpulver mit Aether und bringe dann erst Wasser unter die Aetherschicht. Die Gasblasen entweichen dann deutlich sichtbar fast eine Stunde lang durch den Aether, bis endlich das Pulver weiss geworden ist.

Die hier stattfindende Gasentwicklung ist bedeutend stärker, als wenn man noch so feines, käufliches Magnesiumpulver auf kaltes oder warmes Wasser einwirken lässt, wobei übrigens die Bildung von MgO_2H_2 niemals so vollständig ausfällt.

0.445 g des Beschlagpulvers gaben innerhalb einer Stunde 9.5 cc Wasserstoffgas bei 24° und 760 mm Luftdruck, ein anderer Versuch ergab mehr als das doppelte Quantum, sodass man bei der Unregelmässigkeit der Beschlagbildung aus diesen Ergebnissen keinen Schluss ziehen konnte über die Menge des Magnesiums, welches das Wasser zersetzt hatte.

Jedenfalls ist in dem Beschlagpulver das Magnesium in einer viel feineren Vertheilung vorhanden, als in dem feinsten, käuflichen Pulver, welchem Umstände auch die lebhaftere Einwirkung auf Wasser zuzuschreiben ist.

In Salzsäure und den übrigen Säuren löst sich zunächst das graue Pulver vollständig unter Aufbrausen, wodurch es weiss wird, und zuletzt löst sich auch das Hydroxyd vollkommen auf.

Um das Oxyd des Beschlagpulvers vom metallischen Magnesium zu trennen und dadurch vielleicht für die Existenz eines Suboxyds Anhaltspunkte zu gewinnen, unternahm ich viele Versuche, die sämmtlich zu keinem überzeugenden Resultat führten. Am besten gelingt noch eine mechanische Trennung durch Schlämmen des Pulvers mit absolutem Alkohol. Beim Durchschütteln in einem Reagensglase fällt zuerst weisseres Magnesiumoxyd mit wenig schwarzen Antheilen, und erst nach einiger Zeit bildet sich darüber eine specifisch leichtere Schicht von fast ganz schwarzem Pulver. Doch auch dieses zeigt nur die Eigenschaften des ganzen Beschlags, nur noch intensiver. Die Wasserzersetzung geht stürmischer von statten und beim Erhitzen mit dem Löthrohr oder der Flamme brennt es lebhaft, fast wie das Magnesium selbst, bis zum Weisswerden.

Ich versuchte auch, das Magnesiumoxyd vom Magnesium durch kohlen-saures Wasser zu trennen; aber da löste sich gerade das schwarze Pulver ebenso schnell, wenn nicht schneller, als das Oxyd. Selbst Stückchen von im Beschlag zurückgebliebenem Magnesiumband lösten sich glatt in Wasser beim andauernden Einleiten von Kohlen-säure.

Endlich probirte ich auch, das vorhandene metallische Magnesium durch Auflösen in Quecksilber in Amalgam überzuführen und so vom Oxyd oder etwaigen Suboxyd zu entfernen, doch auch hier war das Resultat nicht klar, da ich das Quecksilber zum Sieden erhitzen musste, um ein Amalgam zu bekommen, und der dabei sich bildende Schlamm das zurückgebliebene Oxyd nicht isoliren liess. Ohne diesem Umstand wäre ich wahrscheinlich zu einem Ergebniss gekommen, denn das metallische Magnesium bildet thatsächlich mit siedendem Quecksilber ein erst butterweiches und schliesslich festes Amalgam. Bemerkenswerth ist dabei, dass das Magnesium in dieser feinen Vertheilung, in welcher es sich im Amalgam befindet, sofort beim Einbringen des Amalgams in Wasser, dieses ebenso stürmisch zersetzt und Wasserstoff liefert, wie das fein vertheilte Metall des schwarzgrauen Beschlages. Ein Säurezusatz beschleunigt noch die Gasentwicklung. Ich wiederholte den Versuch mit Magnesiumband und einigen Tropfen Quecksilber, welches wie erwähnt bei seiner Siedetemperatur allmählich das Magnesium auflöst.

Es gelang mir nicht, unter Anwendung von Natrium- oder Ammonium-Amalgam das Magnesium zu amalgamiren, was doch, wie ich schon früher nachgewiesen habe¹⁾, bei anderen Metallen, wie Zink, Kupfer und Platin, mit überraschender Schnelligkeit stattfindet. Einige Tropfen dickflüssiges Natriumamalgam in einem Reagirglase mit kaustischem Kali benetzt, mit einigen Cubikcentimetern gesättigter Chlorammoniumlösung übergossen und einige Male durchgeschüttelt, gaben, wie bekannt, ein mächtig aus dem Rohr herauswachsendes Ammoniumamalgam. Ein Hornlöffelchen davon genügt, um sofort das Zink eines grossen Bunsen-Elements homogen zu amalgamiren. Kupfer-Draht oder -Blech und Platin braucht damit nur in Berührung zu kommen, um sogleich mit einer fest anhaftenden Quecksilberschicht bedeckt zu werden. Magnesiumblech muss lange damit zerrieben werden um sich sporadisch mit Amalgam zu überziehen.

Beim Verbrennen von Magnesium an der Luft bildet sich, wie bekannt, stets auch Magnesiumnitrid, Mg_3N_2 . Der Beschlag des Magnesiumdampfes enthält nun ebenfalls leicht nachweisbare Spuren davon, und es könnte sogar als ein lehrreicher Vorlesungsversuch gezeigt werden, dass Magnesium Stickstoff aus der Luft aufnimmt. Man nimmt zwei Reagirkelche mit destillirtem Wasser und zeigt in dem Einen davon, dass durch Nessler's Reagens kein Ammoniak nachweisbar sei. Darauf verbrennt man Magnesiumband und erzeugt damit den schwarzen Beschlag auf einer Glasplatte, schabt diesen ab und bringt ihn in den zweiten Reagirkelch. Sobald sich die Gasentwicklung zu zeigen beginnt, filtrirt man und bringt zum Filtrat etwas Nessler's Reagens, wodurch sofort die charakteristische Rothgelfärbung eintritt, welche durch die Zersetzung des entstandenen Magnesiumnitrids durch Wasser und die Bildung von Ammoniak ihre Erklärung findet.

Universitätslaboratorium zu Athen.

¹⁾ Amtlicher Bericht über die 56. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte. Freiburg i/B. 1884, Seite 68.
