

komplizierten Verhältnisse der photochemischen Zersetzung der Silberhalogenide die von uns benutzte Methodik gestattet. Über weitere Untersuchungen, die Aufschlüsse über die Kinetik der vorliegenden Reaktion zu geben berufen sind, werden wir demnächst berichten.

239. Robert Schwarz und Erich Konrad: Über die Existenz gasförmiger Hydride des Zirkoniums und Thoriums.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 27. Juni 1921.)

Über die Existenz eines gasförmigen Zirkonwasserstoffes liegen bisher zwei sich widersprechende Literaturangaben vor. Cl. Winkler¹⁾ glaubte eine solche Verbindung aus dem Reduktionsprodukt des Zirkonoxyds mit Magnesium erhalten zu haben, E. Wedekind²⁾ erzielte unter gleichen Bedingungen ein negatives Ergebnis. Die Möglichkeit der Existenz wurde weiterhin auch von R. Schwarz und H. Deißler³⁾ auf Grund eines vorläufigen Versuches ausgesprochen.

In Verfolgung der damals gemachten Beobachtung haben wir nun eine eingehende Untersuchung über die strittige Verbindung vorgenommen. Obwohl das Ergebnis derselben ein negatives war — mithin eine Bestätigung der Versuche E. Wedekinds liefert —, möchten wir von einer Mitteilung unserer Versuche nicht abstehen, weil die endgültige Entscheidung über Existenz oder Nichtexistenz des Zirkonwasserstoffs ein größeres theoretisches Interesse besitzt, seitdem F. Paneth⁴⁾ es unternommen hat, die Fähigkeit der Elemente zur Bildung gasförmiger Hydride von ihrer Stellung im periodischen System gesetzmäßig abzuleiten.

Da nach der Entdeckung der Hydride des Zinns, Bleis, Wismuts und Poloniums die Hydridbildner eine festumgrenzte Klasse bilden, der kein Glied mehr fehlt, ist für die Richtigkeit dieser Art von Klassifizierung die Frage nach Sein oder Nichtsein des Außenseiters Zirkonwasserstoff eine wichtige.

Ein weiteres Hydrid, welches in den gedachten Rahmen — abgesehen vom Borwasserstoff — sich nicht einfügen würde, ist der kürzlich von A. Klaubner und J. Mell von Mellenheim⁵⁾ beschriebene gasförmige Thoriumwasserstoff. Nachdem wir durch unsere Versuche von der Nichtexistenz des Zirkonwasserstoffs überzeugt

¹⁾ B. 23, 2642 [1890]. ²⁾ A. 395, 149 [1913].

³⁾ B. 52, 1896 [1919]. ⁴⁾ B. 53, 1710 [1920].

⁵⁾ Z. a. Ch. 113, 306 [1920].

worden waren, blieb dieser Thorwasserstoff als die einzige Verbindung übrig, welche mit der von Paneth aufgestellten Gesetzmäßigkeit im Widerspruch stand¹⁾. Wir haben uns daher veranlaßt gesehen, die Versuche von Klauber und Mellenheim einer Nachprüfung zu unterziehen. Das Resultat war auch hier ein negatives, und wir müssen infolgedessen auch die Existenz des Thoriumwasserstoffes verneinen.

Somit wäre die Gültigkeit der von Paneth aufgestellten Regel, daß nur die Elemente, welche 1—4 Stellen vor einem Edelgase stehen, ein gasförmiges Hydrid zu bilden vermögen, erwiesen.

Versuche.

1. Zirkonwasserstoff.

a) *Das Material.* — Der zur Reduktion des Zirkondioxydes mit Magnesium dienende Tiegel bestand aus einem 8 cm hohen Eisenzylinder von 4 mm Wandstärke und 3.5 cm innerer lichter Weite, mit gasdicht aufschraubbarem Eisendeckel, durch den je ein eisernes Zu- und Ableitungsrohr von 10 mm innerer Weite geführt war. Damit bei der Reduktion infolge der hohen Temperatur kein Silicium oder andere Verunreinigungen des Eisens in das Reaktionsprodukt gelangen konnten, wurde innen eine fest haftende Nickelschicht kathodisch niedergeschlagen.

Zur Herstellung der Wasserstoff-Atmosphäre wurde nur elektrolytisch dargestellter Wasserstoff aus Bomben entnommen, Wasserstoff aus Kippischen Apparaten wurde nicht verwendet. Bevor der Wasserstoff mit den Reaktionsprodukten in Berührung kam, wurde er überdies vorsichtshalber durch Waschflaschen mit Kalilauge, Silbernitrat, Kaliumpermanganat-Lösung, schließlich durch ein erhitztes Hartglasrohr, zur Spiegelbildung als Kontrolle, hindurchgeleitet.

Magnesiumpulver (Merek) wurde in den auf obige Weise vorbereiteten Eisentiegel festgestampft. Bei Wasserstoff-Atmosphäre wurde der Tiegel über dem Gebläse auf Dunkelrotglut während 20 Min. gehalten. Nach dem Erkalten wurde das Magnesium, das einen bräunlichen Schimmer und einen eigenartigen Geruch angenommen hatte, in der später zu besprechenden, der Zersetzung des fraglichen Zirkonides analogen Apparatur, zersetzt. Es zeigte sich in der Spiegelröhre ein gelblich-brauner Ring. Das entweichende Gas roch ähnlich wie Phosphorwasserstoff. In einer weiteren Zersetzung desselben geglühten Magnesiums mit Salzsäure fiel aus der Kupferchlorür-Lösung ein dunkelbrauner bis schwarzer Niederschlag aus. Zu einem wesentlichen Teile wurde er als Kupfersulfid identifiziert. In der Folge wurde

¹⁾ Anm. bei der Korrektur: Hierher gehört weiterhin auch der kürzlich (Z. a. Ch. 117, 243 [1921]) von A. Klauber beschriebene Titanwasserstoff.

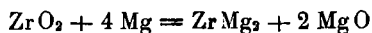
Magnesiumpulver (Kahlbaum) von möglichster Reinheit verwandt, das bei der oben geschilderten Blindprobe nur geringe Spuren von Spiegeln und Niederschlägen hinterließ.

In gleicher Weise wurde auch die verwendete Salzsäure nach vorheriger Destillation geprüft. Sie wurde auf granuliertes Zink (Merck »pro analysi«) auftropfen lassen; der entweichende Wasserstoff strich über eine mehrfach erhitze Marshsche Röhre nach Vorschaltung einer Chlorcalcium-Röhre und eines Wattefilters. Nach 30 Min. Wasserstoff-Entwicklung war kein Spiegel bemerkbar.

Das reine Zirkondioxyd von Wesenfeld Dicke & Co., welches früher von Schwarz und Deißler zu ihrer Untersuchung über Zirkonmonoxyd verwendet worden war, enthält sehr geringe Mengen von Silicium und wurde daher hier nicht benützt. Wir gingen von reinem wasserlöslichem Zirkonnitrat¹⁾ aus, das in Platinschalen nochmals gelöst, mit Ammoniak gefällt, darauf vorsichtig zu ZrO_2 verglüht und längere Zeit im elektrischen Ofen erhitzt wurde. Es war staubfein und von völlig weißer Farbe. Bei allen Manipulationen wurde darauf gesehen, daß die Produkte nicht mit Glasgefäßen in Berührung kamen.

Reduktionen des Zirkondioxydes mit Magnesium.

Das Magnesiumzirkonid sollte sich nach der Reaktionsgleichung:



bilden. Für die Reduktion wurden die hierfür berechneten Mengen Magnesium genau, meist aber in wechselndem Überschuß von Magnesium, verwandt. Die Komponenten wurden jeweils innig gemischt, längere Zeit bei 120° getrocknet und im Eisentiegel leicht festgedrückt.

Die Reduktionstemperaturen wurden folgendermaßen variiert:

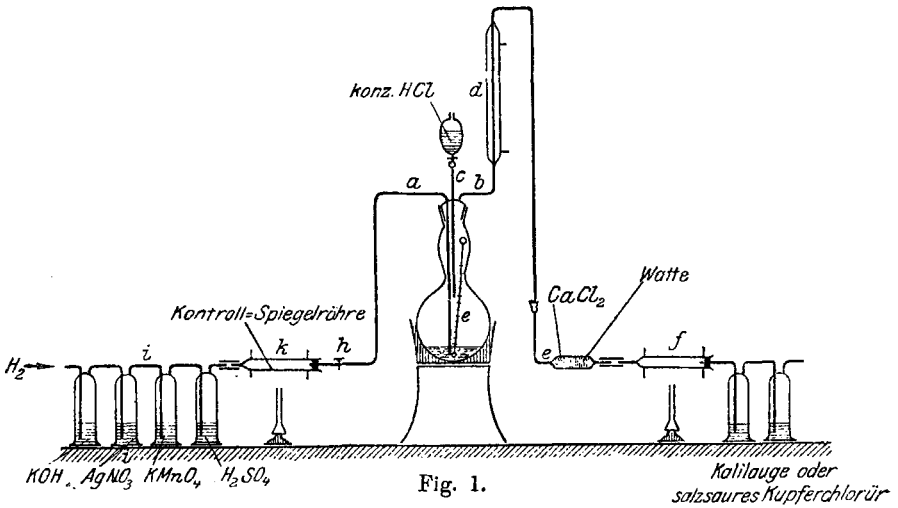
1. Reduktion im elektrischen Ofen bei ca. 1000°,
2. Reduktion mit plötzlicher starker Wärmezufuhr durch ein Thermit-Gemisch,
3. Entzünden des Reaktionsgemisches selbst durch ein Magnesiumband,
4. Reduktion durch Glühen vor dem Gebläse bis fast auf Hellrotglut.

b) *Apparatur.* — Die Apparatur ist aus der Zeichnung (Fig. 1) verständlich.

Vor dem Beginn jeder Zersetzung wurde, nachdem das Reduktionsprodukt eingetragen war, durch einen kräftigen Wasserstoffstrom sämtliche Luft aus der Apparatur vertrieben. Hierauf wurde unter gleichzeitiger Erhitzung der Kontrollröhren weitere 10 Min. Wasserstoff durchgeleitet.

¹⁾ Die Firma Wesenfeld Dicke & Co. hatte es uns in dankenswerter Weise für unsere Versuche in ausreichender Menge zur Verfügung gestellt.

e) *Versuchsgang.* — Zu den Reduktionen im elektrischen Ofen bei ca. 1000° wurde Zirkondioxyd mit der für 4 Mol. berechneten Menge Magnesium innig verrieben und im elektrischen Ofen langsam unter dauerndem Durchleiten von trockenem Wasserstoff erhitzt. Wie die Tabelle 1 zeigt, waren die entstehenden Produkte je nach Intensität und Dauer der Erhitzung durchaus nicht homogen. Die folgenden Zersetzungen mit konz. Salzsäure hatten ein völlig negatives Ergebnis. Beim Übergießen der Reduktionsmasse mit Säuren trat wohl starkes Schäumen, nie aber — auch nicht später — Selbstentzündung des Gases an der Luft ein.



Reduktionsversuche ohne äußere Wärmezufuhr durch Anzünden des Gemisches mit einem Magnesiumband und Versuche durch plötzliche Erhitzung mittels eines Thermit-Gemisches und verschieden schneller Abkühlung führten ebensowenig zu befriedigenden Ergebnissen. Während im ersten Falle das Gemisch bei stöchiometrischer Zusammensetzung von $ZrO_2 + 4Mg$ nur langsam unter Bildung großer Mengen störender Magnesiumnitrids abbrannte und bei Magnesium-Überschuß überhaupt nicht abbrennen wollte, waren im zweiten Falle durch die intensive plötzliche Erhitzung und die schlechte Regulierbarkeit der Temperatur die Reduktionsprodukte entweder kaum verändert oder völlig zu einem kompakten Regulus bei geringem Vorhandensein des gesuchten schwarzgrauen Produktes zusammengeschmolzen. Die Untersuchung des bei der Zersetzung entweichenden Gases gab einmal einen kaum sichtbaren, schwachgelblichen Ring, der sich einer einwandfreien chemischen Identifikation völlig entzog,

das andere Mal in salzsaurer Kupferchlorür-Lösung eine minimale Fällung von schwarzbraunen Flöckchen, die als Schwefelkupfer erkannt wurde. Eine Reaktion auf Zirkon erhielten wir nicht.

Die bisherige Erfolglosigkeit der angestellten Versuche konnte durch raschen Zerfall des Reduktionsproduktes einerseits in feuchter Atmosphäre oder leichte Zersetzlichkeit des entstehenden Gases andererseits bedingt sein. Diese etwaigen Fehlerquellen suchten wir durch Aufbewahren des Reduktionsproduktes über Phosphorpentoxyd, rasches Verarbeiten, Eintragen desselben in die zersetzende Säure unter dauerndem Umspülen eines indifferenten Wasserstoffstromes auszuschalten. Das entstehende Gas suchten wir durch möglichst schnelles Heranbringen an die Zersetzungsgefäße mit einem raschen Wasserstoffstrom, Abkürzung der durchströmten Wege, möglichst dünne, aber noch ausreichende Wattefilter, Kühlung des Zersetzungsbades vor Zerfall zu bewahren. Die benutzte Apparatur gleicht im wesentlichen der von Paneth¹⁾ beschriebenen und ist aus Fig. 2 ersichtlich.

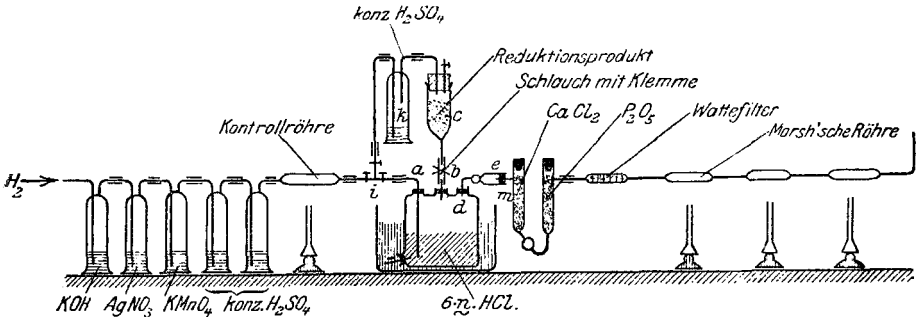


Fig. 2.

Inzwischen war es uns gelungen, ein gleichmäßiges, schwarzgraues Reduktionsprodukt zu erhalten. Das Reduktionsgemisch mit dem Überschub von 50% Magnesium wurde im Eisentiegel mäßig festgedrückt und bei dauerndem Durchleiten eines raschen Wasserstoffstromes langsam vor dem Gebläse bis zu beginnender Hellrotglut erhitzt. Diese Temperatur wurde sorgfältig innegehalten. Bei höherem Erhitzen trat sofort Zusammenschmelzen des Magnesiums ein. Der Eisentiegel war von einer doppelt so großen Schamottehülle überschoben, die oben durch eine durchlöchernte Asbestplatte abgedeckt war. Die Reduktion, die langsam vor sich zu gehen scheint, war am Herausprühen von Magnesiumoxyd aus dem Ableitungsrohre zu erkennen. Das entstehende Produkt war gleichmäßig grauschwarz, von eigenartig acetylen-artigem Geruche, schwammig aufgelockert anzufühlen und mit geschmolzenen,

¹⁾ B. 51, 1731 [1918].

kleinen Magnesiumkügelchen durchsetzt. Die Feuchtigkeit der Luft zog es begierig an. Beim Übergießen mit Säuren erfolgte starke Gasentwicklung. Überspringen von Funken oder Selbstentzündung war nicht wahrzunehmen. Der Geruch des Gases war eigenartig, an Phosphorwasserstoff erinnernd. Wir überzeugten uns, daß das Magnesium für sich allein bei gleich langem Erhitzen und nachherigem Übergießen mit Salzsäure auch diesen Geruch von sich gab.

Das erhaltene Produkt wurde unter Beobachtung der oben geschilderten Vorsichtsmaßnahmen in der neuen Apparatur gleichmäßig langsam zersetzt. Die Erhitzung der Marshschen Röhre war auf höchster Intensität gehalten. Die Zersetzung des Gases in der Marshschen Röhre schien uns für die Identifikation am einwandfreiesten zu sein. Nach 25 Min. zeigte sich im verjüngten Teile hinter der ersten Erhitzungsstelle ein weißlicher Schimmer, der im Verlaufe von 30 Min. nach gelb hin sich vertiefte. Allmählich trat diese Erscheinung auch nach der zweiten Erhitzungsstelle, kaum nach der dritten, doch in ganz geringem Grade auf. Die Zersetzung von 10 g Ausgangszirkondioxyd dauerte nahezu 2.5 Stdn. Die Röhre wurde auseinander geschnitten; der gelbliche Beschlag an den verjüngten Stellen der Röhre ließ sich durch heißes Königswasser leicht in Lösung bringen. Das Königswasser wurde sodann in einem kleinen Schälchen auf dem Wasserbade eingedampft, das Eindampfen wurde hierauf 3-mal mit konz. Salzsäure und 2-mal mit Wasser wiederholt; schließlich wurde der kaum bemerkbare Rückstand mit einigen Tropfen Wasser heiß aufgenommen. Das zu erwartende Zirkonoxychlorid zeigte mit leuchtend gelbem Curcumapapier keine Reaktion auf Zirkon. Auch eine Ausfällung mit siedendem Ammoniak als Zirkonhydroxyd trat nach längerem Stehen nicht ein.

Wir konnten nun annehmen, daß die Geringfügigkeit des abgesetzten Spiegels auch bei der empfindlichen Reaktion des Curcupapieres auf Zirkonchlorid versagte. In der Folge wurde nun eine Reihe von sechs Zersetzungen von je 10 g Ausgangszirkondioxyd in ein und derselben Marshschen Röhre aufgesammelt. Die Menge des angewandten Magnesiums wurde vom 1.5-fachen des von der Gleichung $ZrO_2 + 4Mg = ZrMg_2 + 2MgO$ verlangten Betrages bis einmal zur fünffachen Menge variiert. Die entstehenden Reduktionsprodukte unterscheiden sich nur von dem ersten durch einen etwas graueren Farbton, der augenscheinlich von dem überschüssigen, unverbrauchten Magnesium herrührte.

Bei den nun folgenden Zersetzungen nahm der gelblichweiße Spiegel an Stärke und im Farbton etwas zu. Am weitesten von der

Nummer des Versuchs	Reduktionen			
	Zusammen- setzung	Versuchs- anordnung	Erhitzungs- dauer	Aussehen des Reduktionsproduktes
1	berechnete Menge Mg	Elektrischer Ofen ca. 1000°	bis Eintritt der Reaktion	äußere Schicht grau- schwarz, innerer Tiegelinhalt unverändert
2	30 % Mg- Überschuß	wie 1	weitere 30 Min.	heruntergeschmolzener Regulus mit geringem, schwarzem Produkt durchsetzt
3	wie 2	wie 1	weitere 15 Min.	wie 2
4	wie 2	wie 1	weitere 3 Min.	innerer Tiegelinhalt unverändert; äußerer Rand schwarzgrau
5	wie 2	wie 1	weitere 10 Min.	wie 2
6	50 % Überschuß	Thermit- gemisch	im Thermit erkalten lassen	oberes Drittel schwarz- grau; Rest zu Regulus verbacken
7	wie 6	wie 6	unmittelbar nach dem Entflammen gekühlt	unverändert
	wie 6	wie 6	10 Sek. nach Entzünden gekühlt	wie 7
9	wie 6	wie 6	nach 1.5 Min. gekühlt	wie 6
10	wie 6	Gebläse; beginnende Hellrotglut	50 Min.	Mg etwas zusammen- geschmolzen; Produkt grauschwarz
11	wie 6	wie 10	50 Min.	meist zusammen- geschmolzener Regulus
12	wie 6	Gebläse; Dunkel- rotglut	45 Min.	homogenes, gleichmäßiges, grauschwarzes Produkt
13	wie 6	wie 12	wie 12	wie 12, etwas heller
14	100 % Mg- Überschuß	wie 12	wie 12	wie 13
15	2.5-fache Menge Mg	wie 10	40 Min.	etwas Mg zu einem Regulus zusammengeschmolzen
16	4-fache Menge Mg	wie 12	wie 12	gleichmäßiges, helleres Produkt
17	5-fache Menge Mg	wie 12	wie 12	gleichmäßiges, noch helleres Produkt

belle I.

Zersetzungen						
Apparatur	Säurekonzentrat. Temperat.	Dauer	Spiegel		Fällungen	
			Farbe, Aussehen	Reaktion	Fällungs- mittel	Reaktion
1	konz. HCl 20—30°	60 Min.	feiner, gelblicher Ring	?	salzsaures Kupferchlorür	keine Reaktion
1	wie 1	40 Min.	kein Spiegel	—	—	—
1	wie 1	wie 2	—	—	Kalilauge	keine Fällung mit heißem NH ₃
1	wie 1	wie 2	kein Spiegel	—	—	—
1	wie 1	wie 2	kein Spiegel	—	—	—
1	wie 1	35 Min.	kaum sichtbarer gelblicher Ring	?	—	—

wurde nicht weiter verarbeitet

1	wie 1	60 Min.	—	—	salzsaures Kupferchlorür	2 kleine, schwarze Flöckchen, Schwefelkupfer!
2	HCl 6-normal 15—35°	140 Min.	geringer gelblicher Beschlag	keine Reaktion auf Zr	—	—
2	HCl 6-normal 15—30°	90 Min.	kein Spiegel	—	—	—
2	wie 12	2,5 Stdn.	von weiß nach Ocker zunehmender Spiegel	keine Zr-Reaktion	—	—
2	wie 12	wie 12			—	—
2	wie 12	wie 12			—	—
2	wie 12	2 Stdn.			—	—
2	wie 12	2 Stdn.			—	—
2	wie 12	2,5 Stdn.			—	—

erhitzten Stelle entfernt war der Beschlag rein hellgelb, gegen die erhitzten Teile der Röhre nahm er ein rein weißes, mehrlartiges Aussehen an. Metallglanz wurde nicht beobachtet. Braunschwarze Spiegel wurden nicht wahrgenommen.

Der Inhalt der Röhre wurde wie oben mit Königswasser und konz. Salzsäure behandelt und mit möglichst wenig Wasser aufgenommen. Der Salzurückstand war weiß; beim Erhitzen über freier Flamme bräunte er sich.

Mit der neutral reagierenden Lösung wurden folgende Reaktionen ausgeführt:

1. Auftrocknen der Lösung auf Curcumapapier ließ die gelbe Farbe des Papiers völlig unverändert. Dieser Reaktion maßen wir wegen ihrer Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit vornehmlich Bedeutung zu.

2. Mit siedendem Ammoniak versetzt, blieb die Lösung auch nach längerem Stehen klar.

3. Eine Mikroreaktion mit Kaliumbioxalat fällt bei 0.01-proz. Lösungen von Zirkonsulfat noch farblose, oktaeder-ähnliche Krystalle von Kaliumzirkoniumoxalat. Bei einer gleichzeitigen Kontrollreaktion blieben bei mehrmaligen Versuchen diese Krystalle in der Versuchslösung aus.

2. Thoriumwasserstoff.

A. Klauber und J. Mell von Mellenheim berichten von einer Magnesium-Thorium-Verbindung, aus deren Zersetzung mit Salzsäure sie den fraglichen Thoriumwasserstoff erhielten.

Thorium oxydatum anhydr. (ThO_2) Merck (über die Reinheit des Präparates fehlen Angaben) wurde in Gewichtsverhältnissen 2:4, 2:5 mit Magnesium pulvis. Merck¹⁾ 45 Min. im Roseschen Eisentiegel bei Wasserstoff-Atmosphäre geglüht. Die resultierenden Reduktionsprodukte waren grau, schwarzbraun, graubraun, vermengt mit metallischen, auf den Boden des Tiegels heruntergeschmolzenen Körpern je nach Intensität und Dauer der Erhitzung. Die günstigste Ausbeute an Gas lieferte die graubraune Masse, die begierig die Feuchtigkeit der Luft aufnahm und sodann ein Gas von merkwürdigem Geruche abgab, das die Verfasser als den fraglichen Thoriumwasserstoff ansprachen. Für ihn wird weiterhin Neigung zur Selbstentzündlichkeit an der Luft beschrieben. Dem Reduktionsprodukt waren infolge ungenügenden Luftabschlusses des Magnesiums beim Glühen Mengen von Magnesiumnitrid beigemischt. Das fragliche Magnesiumthorid wurde unter peinlicher Vermeidung einer Zersetzung an feuchter Luft

¹⁾ Bei den ersten Versuchen zur Darstellung eines Magnesiumzirkonides wurde ebenfalls ein Magnesiumpulver von Merck verwandt, das unseren Anforderungen an Reinheit nicht genügte.

mit 6-n. Salzsäure von geringem Arsengehalte in einer Apparatur, die der unsrigen, an zweiter Stelle beschriebenen, im wesentlichen gleich, zersetzt. Bei der großen Zersetzlichkeit des Gases wurde die Temperatur der Zersetzungssäure dauernd unter 20° gehalten. Das sich entwickelnde Gas wurde, durch einen starken Wasserstoffstrom an Phosphorpentoxyd vorbei, rasch an die möglichst hoch erhitze Spiegelröhre herangebracht. Der entstehende Spiegel wird als scharf ausgeprägt, unmittelbar hinter der erhitzten Stelle sich sofort absetzend, als dunkelgrau metallisch, schwarzgrau — braun — braungrau — allmählich verlaufend beschrieben. Er ist selbst bei Rotglut nicht flüchtig, nimmt dann nur eine graue Farbe an.

Eigene Versuche.

Bei der Nachprüfung der oben referierten Arbeit beschränkten wir uns auf die von Klauber und Mell von Mellenheim angegebenen Arbeitsmethoden unter Benutzung der Erfahrungen, die wir bei den vorausgehenden Untersuchungen über den Zirkonwasserstoff gesammelt hatten.

Das Material. — Für das Magnesiumpulver, Salzsäure, Wasserstoff, Eisentiegel galten die gleichen Anforderungen wie im ersten Teile unserer Arbeit.

Das Thoriumdioxyd. — 100 g Thorium nitricum siccum (Merck) wurden in Wasser gelöst und Spuren von Verunreinigungen abfiltriert. Die Lösung wurde stark verdünnt und portionsweise mit 400 ccm 10-proz. Ammoniumnitrat-Lösung pro analysi versetzt. Das Thorium wurde hierauf bei 60—80° mit überschüssiger 3-proz. Wasserstoff-superoxyd-Lösung (hergestellt aus Perhydrol Merck) gefällt. Der weiße, sehr voluminöse Niederschlag wurde an der Saugpumpe abgenutzt und mit heißer Ammoniumnitrat-Lösung gründlich ausgewaschen. Der Niederschlag wurde sodann auf dem Luftbade in einer Platinschale getrocknet, über freier Flamme zu Thoriumdioxyd verglüht und weitere 20 Min. im elektrischen Ofen erhitzt. Es resultierte ein staubfeines, weißes Thoriumdioxyd.

Reduktionen des Thoriumdioxyds mit Magnesium.

Es wurden im ganzen 8 Reduktionen im Mischungsverhältnisse von 2 Thorium : 4 oder 5 Magnesium ausgeführt.

Die Reduktionsmischung war mäßig im Tiegel festgedrückt und unter gleichen Bedingungen wie bei der zuletzt beschriebenen Zirkondioxyd-Reduktion vor dem Gebläse 45 Min. erhitzt. Nur einmal war uns, wegen zu hohen Erhitzens, das Gemisch zusammengeschmolzen; meist erhielten wir eine gleichförmige Masse von schwarzgrauer bis

schwarzbrauner Farbe. Beim Stehen an der Luft bemerkten wir denselben Geruch wie bei der Zirkon-Untersuchung. Die amorphe Masse zog begierig Feuchtigkeit an und wurde schmierig. Die Produkte wurden heiß pulverisiert und bis zur möglichst schnellen Weiterverarbeitung über Phosphorperoxyd aufbewahrt.

Die Zersetzung wurde unter Beobachtung der nämlichen Vorsicht wie bei Klauber und Mell von Mellenheim vorgenommen. Das Eintragen des Reduktionsproduktes von 10 g Thoriumdioxid in die Salzsäure beanspruchte jeweils ca. 2 Stdn. Als Spiegelröhren wurden Marshsche Röhren benutzt. Entgegen den Beobachtungen der Verfasser setzte sich der Spiegel entfernt von der Flamme als feiner grauweißer Beschlag ab, erst nach 40 Min. konnte man daneben — etwas der erhitzten Stelle genähert — gelbe bis bräunliche Stellen bemerken. Am Schlusse der Zersetzung hatte sich sogar vor der Flamme ein kleiner von weiß über gelb in bräunlich und wieder in weiß verlaufender Hof angesetzt. Nach der zweiten und dritten Erhitzungsstelle traten dieselben Erscheinungen, nur in abnehmendem und weit schwächerem Maße auf. Die bräunlichen Stellen waren nicht scharf abgesetzt, sondern verschwommen.

Beim Erhitzen der Röhre unter Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas trat keine Schwärzung der bräunlichen Stellen ein. Die Röhre wurde hierauf zerschnitten und mit Königswasser gekocht. Die klare Lösung wurde nach jeweiligem Abdampfen zweimal mit Wasser aufgenommen.

Folgende Reaktionen wurden damit ausgeführt:

Weder mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ammoniumnitrat in der Wärme, noch mit Ammoniak trat bei längerem Stehen Fällung ein.

Die eingangs beschriebenen Mikroreaktionen mit verd. Schwefelsäure oder Oxalsäure waren ebenfalls erfolglos. Natürlich überzeugten wir uns vorher durch Kontrollreaktionen mit Thoriumnitrat-Lösungen von 0.05—0.02% Gehalt von der Sicherheit, Eindeutigkeit und Genauigkeit der Reaktionen.

Dasselbe Resultat ergab eine zweite und dritte Zersetzung. Um größere Mengen Spiegelmaterial zu gewinnen, haben wir das entstehende Gas von 5 Reduktionsprodukten in ein und derselben Marshschen Röhre zersetzt. Der Spiegel war im Laufe der Zersetzung intensiv braun bis braunschwarz geworden. Die Röhre wurde zerschnitten, in Königswasser gekocht, die Lösung abgedampft und der Rückstand zweimal mit Wasser aufgenommen. Da wir Blättchen des Spiegels aus dem Rohre mit der Platinnadel herausnehmen konnten, war anzunehmen, daß wir jetzt eine Reaktion auf Thorium in positiver Richtung erhalten würden; die Reaktion blieb jedoch aus. Selbstentzündung des Gases an der Luft konnte nie beobachtet werden.

Es verblieb schließlich noch die Frage nach der Natur des Spiegels. Es wurden zwei weitere Reduktionen mit darauffolgender Zersetzung vorgenommen. Bei der spektralanalytischen Untersuchung des entstehenden Gases bekamen wir ein unzweideutiges Phosphor-Spektrum. Der innere Flammenkegel des entzündeten Gases zeigte zudem die für Phosphor charakteristische grünliche Färbung. Auch der früher erwähnte Geruch des Gases läßt auf Phosphorwasserstoff schließen. Die entstehenden Gase des zweiten Reduktionsproduktes wurden wie bisher in der Marshschen Röhre zersetzt. Der entstandene Spiegel wurde zuerst mit rauchender Salpetersäure in der Wärme oxydiert, dann mit Königswasser behandelt und aus der Röhre herausgespült. Der Spiegel war farblos geworden, hatte sich aber nur zu Bruchteilen gelöst. Er wurde aus der Röhre herausgekratzt und mehrmals mit konz. Salzsäure abgedampft. Beim Abrauchen mit Flußsäure verflüchtigte sich der Rückstand restlos. Der größte Teil des Spiegels, wenn nicht überhaupt der gesamte Spiegel, war somit als Silicium-Spiegel erkannt. Klauber und Mell von Mellenheim beschreiben einen weißen Silicium-Spiegel. Nach unseren Beobachtungen bei der Zersetzung von Siliciumwasserstoff (aus Magnesiumsilicid) entsteht immer nur ein brauner Spiegel, und zwar gerade in der bei unserer Arbeit so charakteristischen Absetzungsform. Die nie beobachtete Selbstentzündlichkeit an der Luft schreiben wir der großen Verdünnung zu. Im Filtrate des unlöslichen Spiegelrückstandes konnten wir noch Spuren von Schwefel und Phosphor nachweisen. Hiermit klärt sich dann auch der eigenartige Geruch des entstehenden Gases als Gemisch von Schwefel-, Phosphor- und Siliciumwasserstoff auf.

240. A. Sieglitz und H. Jassoy: Studien in der Fluoren-Reihe. (6. Mitteilung¹.)

(Eingegangen am 20. Juli 1921.)

Vor einiger Zeit wurde berichtet²), daß sich Fluoren-oxal-ester (I.) gleich anderen ähnlich gebauten Oxal-ester-Verbindungen der Inden- und Fluoren-Reihe³) mit Aluminium-amalgam zum Fluoren-[oxy-essigester] (II.) reduzieren läßt, und daß dieser bei der Behandlung mit alkoholischem Kali die Dibenzofulven-carbonsäure (III.)

¹) 5. Mitteilung: B. 54, 2072 [1921].

²) A. Sieglitz, B. 53, 2242 Fußnote [1920]. Vergl. auch W. Wislicenus und H. Weitemeyer, B. 54, 978 [1921].

³) A. 347, 279, 285, 288 [1906]; B. 53, 2244 [1920].