Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium
des Prof. Alex. Naumann zu Giessen.

Ueber die Einwirkung von Magnesium auf stickstoffhaltige
Verbindungen, insbesondere auf Cyanide;

von

W. Eidmann.

E i n l e i t u n g.

Die Eigenschaft des Magnesiums, in der Rothglühhitze Stickstoff aufzunehmen unter Bildung von Magnesiumnitrid, Mg_3N_2 , wurde zuerst von Briegleb und Geuther¹⁾ beobachtet. Diese, sowie später Merz²⁾ und Paschkowezky³⁾, untersuchten jedoch nur die Einwirkung von metallischem Magnesium auf Stickstoff selbst und auf Ammoniak. Das Magnesium hat aber die Eigenschaft, fast allen stickstoffhaltigen Verbindungen, sowohl anorganischen wie organischen, in der Rothgluth den Stickstoff unter Bildung von Magnesiumnitrid zu entziehen.⁴⁾ Hierüber wurden zunächst folgende Beobachtungen angestellt.

Einwirkung von Magnesium auf anorganische Nitride. — Erhitzt man ein Gemenge von Siliciumstickstoff

¹⁾ Ann. Chem. 123, 229. (1862.)

²⁾ Ber. 24, 3940. (1891.)

³⁾ Dies. Journ. [2] 47, 89. (1893.)

⁴⁾ Nur bei den Nitraten konnte eine Nitridbildung nicht beobachtet werden. Die Einwirkung verläuft hier unter sehr heftiger Explosion und plötzlichem starken Erglühen.

2 Eidmann: Ueber die Einwirkung von Magnesium etc.

mit überschüssigem Magnesium bei Luftabschluss, so erfolgt unter heftigem Erglühen eine Umsetzung zu Silicium (bezw. Siliciummagnesium) und Magnesiumnitrid, denn das Reactionsprodukt giebt mit Wasser eine reichliche Ammoniakentwicklung und mit Salzsäure ein Gemenge von Wasserstoff und Siliciumwasserstoff.

Wie Siliciumstickstoff verhält sich auch Borstickstoff. Derselbe giebt, bei Luftabschluss mit überschüssigem Magnesium erhitzt, metallisches Bor (bezw. Bormagnesium) und Magnesiumnitrid, denn das Reactionsprodukt liefert mit Wasser ebenfalls Ammoniak und mit Säuren ein Gemenge von Wasserstoff und übelriechendem Borwasserstoff.

Einwirkung von Magnesium auf organische Stickstoffverbindungen, insbesondere auf Cyanide. — Von organischen Verbindungen wurde bei folgenden die Einwirkung des Magnesiums untersucht: Cyan, Cyanwasserstoff, Acetonitril, Propionitril, Benzonitril, Anilin, Acetanilid, Nitrobenzol, Pyridin, Chinolin und Carbazol. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass die Dämpfe der betreffenden Verbindung, nach Vertreibung der Luft, über rothglühendes Magnesium geleitet wurden. Es erfolgte jedesmal eine durch verstärktes Erglühen sichtbare Einwirkung. Die erhaltenen Produkte enthielten stets reichliche Mengen Magnesiumnitrid neben Kohle. Bei Cyan, Cyanwasserstoff und den Nitrilen, also bei denjenigen Körpern, welche den Stickstoff in Form der Cyangruppe enthalten, hatte ausser der Bildung von Magnesiumnitrid noch eine solche von Magnesiumcarbid stattgefunden, denn bei der Einwirkung von Wasser auf die Reactionsprodukte entstand neben Ammoniak reichlich Acetylen. Diese Carbidbildung gab den Anlass, das Verhalten des Magnesiums besonders gegen die Metallcyanide zu untersuchen. Es zeigte sich, dass auch diesen der Stickstoff entzogen wird unter Bildung von Magnesiumnitrid und Kohlenstoffmetall, bezw. Carbid.

Versuche über Einwirkung des Magnesiums auf zahlreiche Metallcyanide.

1. Baryumcyanid gegen Magnesium. — Ein Gemenge von 18,95 Grm. wasserfreiem Baryumcyanid mit 7,3 Grm. grobem Magnesiumpulver wurde in einem Nickeltiegel bei

Luftabschluss¹⁾ mit kleiner Flamme erhitzt. Nach einigen Minuten erfolgte eine plötzliche und sehr lebhaft e Einwirkung. Unter verhältnissmässig schwacher Verpuffung gerieth die Masse in lebhaftes Erglühen. Dabei entwickelte sich eine geringe Menge eines brennbaren Gases, nämlich von Wasserstoff, der von Spuren Wasser herrührte. Das Reactionsprodukt stellt eine dunkelgraue Masse dar, welche mit Wasser heftig reagirt unter starker Ammoniak- und Acetylenentwicklung. Wie später nachgewiesen werden wird, verläuft die Reaction der Hauptsache nach derart, dass zunächst das Magnesium dem Baryumcyanid den Stickstoff entzieht unter Bildung von Magnesiumnitrid, während das Baryum mit dem Kohlenstoff verbunden bleibt als Baryumcarbid:

Entsprechende Versuche mit wasserhaltigem, krystallisirtem Baryumcyanid ergaben, dass die Anwendung desselben betreffs Ausbeute an Carbid und Vollständigkeit der Umsetzung vortheilhafter ist, weil durch das Zusammenschmelzen mit dem Magnesiumpulver eine innigere Mischung erzielt wird und die Reaction allmählicher und weniger heftig verläuft. Diese tritt ein, sobald das Krystallwasser verdampft ist.

Das unter Anwendung von wasserhaltigem Baryumcyanid erhaltene dunkelgraue Reactionsprodukt wird durch Wasser zersetzt unter heftiger Gasentwicklung und starker Erhitzung, die sich bei Anwendung von wenig Wasser oft bis zur Entzündung der Masse steigert. Das entwickelte Gas wurde untersucht und als ein Gemenge von vorwiegend Acetylen mit Ammoniak und Wasserstoff erkannt. Die wässrige Lösung enthält ausser absorbirtem Ammoniak und Acetylen noch geringe Mengen unzersetzten Cyanids und als Hauptbestandtheil Baryumhydroxyd. Der ungelöste Rückstand besteht aus Magnesiumhydroxyd mit mehr oder weniger Kohle und unverändertem Magnesium.

¹⁾ Zur Erzielung des Luftabschlusses wurde das Gemenge, welches den Tiegel zu ungefähr $\frac{1}{3}$ erfüllte, mit Asbestpapier bedeckt, hierüber eine dicke Lage Asbest gebracht und der Tiegel sodann völlig mit Sand gefüllt.

4 Eidmann: Ueber die Einwirkung von Magnesium etc.

Aus dem Umstand, dass die Masse mit Wasser heftig Ammoniak und Acetylen entwickelt, lässt sich mit Sicherheit auf das gleichzeitige Vorhandensein eines Nitrids und Carbids schliessen, da andere in dieser Weise reagirende Körper durch die Versuchsbedingungen ausgeschlossen sind.

Dass die Reaction etwa unter Bildung von Magnesiumcarbid und Baryumnitrid vor sich gehen könne, war nach den Bindungsverhältnissen im Cyanid und wegen der leichten Zersetzlichkeit des Magnesiumcarbids in der Glühhitze¹⁾ nicht anzunehmen. Auch die Versuche von Maquenne²⁾, welcher feststellte, dass Baryumnitrid, mit Kohle gemengt, unter Luftabschluss erhitzt, Baryumcarbid liefert, sprechen dagegen. Ein unmittelbarer Beweis, dass die Reaction in der Hauptsache nach obiger Gleichung verlaufe, konnte nicht ausgeführt werden, weil ein Weg zur Trennung des Carbids vom Nitrid bis jetzt nicht aufgefunden werden konnte, indess dürfte an dieser Erklärung nicht gezweifelt werden, da eine andere kaum noch denkbar ist.

Das Auftreten von Kohle und die Bildung bedeutender Mengen von Wasserstoff mit kaltem Wasser deuten auf einen zweiten Vorgang. Nach neueren Untersuchungen von Moissan³⁾ werden die Carbide der Alkalien und des Magnesiums durch starke Hitze in Metall und Kohle zersetzt. Bei der Einwirkung des Magnesiums auf das Baryumcyanid wird nun durch die Reactionswärme die Masse zu intensiver Gluth gebracht, wodurch ein Theil des Baryumcarbids vielleicht in metallisches Baryum und Kohle gespalten wird. Wahrscheinlicher ist jedoch die Annahme, dass das Baryumcarbid bei der hohen Temperatur noch beständig ist, dass aber durch die intensive Glühhitze ein Theil des noch nicht in Reaction getretenen Baryumcyanids in metallisches Baryum und Cyan gespalten wird, welches letzteres sodann gemäss oben erwähnten Versuchen von dem Magnesium unter Abscheidung von Kohle seines Stickstoffs beraubt wird. Eine dritte Annahme, die jedoch am wenigsten Berechtigung zu haben scheint, ist noch denkbar,

¹⁾ Vergl. Seite 9 u. 10.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. (1894) 5, 314.

³⁾ Chem. Centralbl. (1898) 1, 494.

dass nämlich das Baryumcyanid durch das Magnesium primär unter Stickstoffentziehung in metallisches Baryum und Kohle gespalten wird. In jedem Fall muss ausser Kohle auch metallisches Baryum in dem Reactionsprodukt enthalten sein, welches mit Wasser sofort unter Wasserstoffentwicklung reagirt. Dass metallisches Baryum in dem Produkt vorhanden ist, wurde auf folgende Weise festgestellt. In einem erwärmten Porzellanmörser wurde eine Probe der durch die Umsetzung erhaltenen Stoffe unter starkem Druck anhaltend mit metallischem Quecksilber verrieben. Hierbei bildete das wenige noch vorhandene metallische Magnesium mit dem Quecksilber Magnesiumamalgam, in welchem die übrige Masse (Nitrid und Kohle) in Folge des innigen Zusammenreibens gleichmässig vertheilt war. Um nun das Amalgam aus der Masse abzusondern, wurde mit etwas Quecksilber verdünnt und das Ganze durch Leder gepresst. Das auf diese Weise gereinigte Amalgam enthielt neben Magnesium beträchtliche Mengen Baryum, denn in der durch Behandlung des Amalgams mit salzsäurehaltigem Wasser erhaltenen Flüssigkeit entstand auf Zusatz von Schwefelsäure ein reichlicher weisser Niederschlag von Baryumsulfat.

Um einen besseren Einblick in den Verlauf der Reaction zu bekommen, wurde eine grosse Anzahl quantitativer Bestimmungen der durch Zersetzung mit Wasser erhaltenen Acetylen- und Ammoniakmengen ausgeführt. Aus der entwickelten Ammoniakmenge konnte auf den Grad der Gesamtumsetzung geschlossen werden, während durch die Bestimmung des Acetylens festgestellt wurde, in welchem Grade die Reaction im Sinne der angeführten Gleichung (S. 3) unter Bildung von Carbid verlaufen war. Es ergab sich, dass die erhaltene Ammoniakmenge der theoretischen ziemlich nahe kam, und zwar betrug die Ausbeute im Mittel 95 % der berechneten Menge. Die Acetylenmengen zeigten dagegen grosse Schwankungen. Die Ausbeute an Acetylen betrug, je nach den Bedingungen, unter welchen die Versuche angestellt wurden, 50—80 % der auf Grund der angeführten Gleichung berechneten Menge.¹⁾ Die Acetylen- und Ammoniakbestimmungen wurden auf folgende Weise ausgeführt:

¹⁾ Vergl. die auf S. 8 angeführten Analysen.

a) Acetylenbestimmung. — Die Bestimmung des Acetylens auf gasometrischem Wege konnte nicht mit genügender Genauigkeit durchgeführt werden wegen der Absorbirbarkeit des Acetylens durch alle wässrigen Absperrflüssigkeiten. Die titrimetrische Bestimmung nach Chavastelon¹⁾ konnte wegen der gleichzeitigen Ammoniakentwicklung ebenfalls nicht mit Vortheil benutzt werden. Die Bestimmung geschah deshalb gewichtsanalytisch auf folgende Weise. Eine abgewogene Menge des gepulverten und gut gemischten Reactionsproduktes wurde in einem Mörser rasch mit der 5- bis 6fachen Menge reinsten Seesandes gemengt²⁾ und in einen trocknen Fractionirkolben gegeben, an welchen 2 Absorptionsflaschen mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung angeschlossen waren. Durch vorsichtiges Zuträufeln von Wasser entstand eine ruhige Gasentwicklung und wurde das Acetylen unter Bildung eines braunrothen Niederschlages, $C_2Cu_2.H_2O$, völlig von der Kupferlösung absorbirt. Der Rest der Gase wurde durch längeres Kochen der Mischung mit wenig Wasser vollständig ausgetrieben. Der entstandene Niederschlag wurde sodann durch ein gewogenes Asbestfiltrerröhrchen abfiltrirt, zuerst mit Ammoniak ausgewaschen, bis in dem Filtrat kein Kupfer mehr nachzuweisen war, sodann mit Alkohol und zuletzt mit Aether ausgewaschen, im Vacuum getrocknet und gewogen. Die gleichmässige Zusammensetzung des Niederschlages $C_2Cu_2.H_2O$ wurde durch fortlaufende Kupferbestimmungen controllirt.

b) Ammoniakbestimmung. — Bei der Bestimmung des Ammoniaks war die Einrichtung des Apparates und die Ausführung der Analyse dieselbe wie bei der Acetylenbestimmung mit dem Unterschiede natürlich, dass statt Kupferchlorürlösung überschüssige $\frac{1}{2}$ -normale Salzsäure vorgelegt wurde. Der Ueberschuss der Säure wurde dann mit $\frac{1}{2}$ -normaler Natronlauge zurücktitirt.

Um zu sehen, ob der Verlauf der Reaktion bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Magnesium einerseits oder Ba-

¹⁾ Chem. Centralbl. 1897, 2, 540.

²⁾ Eine Verdünnung der Masse mit einem indifferenten Mittel machte sich nöthig durch die allzuheftige Einwirkung von wenig Wasser auf dieselbe, welche, wie bereits früher erwähnt, fast immer unter Feuererscheinung vor sich geht.

ryumcyanid andererseits sich wesentlich ändere, wurden die entsprechenden Mischungen unter sonst gleichen Bedingungen wie früher bis zur Reaction erhitzt und in dem Produkt die mit Wasser entwickelte Acetylen- und Ammoniakmenge bestimmt. Es zeigte sich, dass das Verhältniss der Acetylenmenge zur Ammoniakmenge kaum verschieden war von demjenigen, welches bei Anwendung des der Gleichung entsprechenden Mischungsverhältnisses sich ergab. Die Umsetzung wird also durch überschüssigen Zusatz des einen oder anderen Bestandtheils nicht beeinflusst, abgesehen von der theilweisen Spaltung des Baryumcyanides in metallisches Baryum und Cyan durch die starke Hitze.

Nicht ohne Einfluss war dagegen die Reactionstemperatur. Wurde dieselbe bei der Umsetzung nach Möglichkeit niedrig gehalten¹⁾, so enthielt das Einwirkungsprodukt zwar dieselbe Nitridmenge, dagegen eine beträchtlich grössere Carbidmenge, als wenn die Temperatur eine höhere war. Im ersteren Falle war wenig Kohle und metallisches Baryum entstanden, im letzteren Falle bedeutend mehr, worauf schon die dunklere Farbe des Produktes hinwies. Es ist deshalb, um eine gute Ausbeute an Carbid zu erhalten, rathsam, den Tiegel nur mit einer kleinen, schwach leuchtenden Flamme zu erwärmen und dieselbe sofort zu entfernen, wenn die Einwirkung beginnt.

Zum Belege vorstehender Ausführungen seien von den zahlreichen quantitativen Bestimmungen der durch Wasser aus dem Einwirkungsprodukt entwickelten Acetylen- und Ammoniakmengen nachstehende Grenzanalysen mitgetheilt. Dieselben sind auf wasserfreies Cyanid und die der Gleichung $\text{Ba}(\text{CN})_2 + 3 \text{Mg} = \text{BaC}_2 + \text{Mg}_3\text{N}_2$ entsprechenden Zahlenwerthe berechnet, und zwar für 1 Grm. des Reactionsproduktes.

a) Die Temperatur wurde bei der Umsetzung auf die oben angegebene Weise nach Möglichkeit niedrig gehalten und die Flamme nach Eintritt der Reaction entfernt. Es wurde bei zwei Versuchen gefunden:

¹⁾ Zu diesem Zwecke wurde die Mischung in langer flacher Schicht in einem eisernen Rohr vertheilt und im Wasserstoffstrom das eine Ende bis zur eintretenden Reaction erhitzt, worauf unter mässiger Glüherscheinung die Einwirkung bis an das andere Ende fortschritt.

8 Eidmann: Ueber die Einwirkung von Magnesium etc.

a)	$C_3Cu_2 \cdot H_2O$	0,5104	= 79,20 %
	NH_3	0,1232	= 94,84 „
b)	$C_3Cu_2 \cdot H_2O$	0,5158	= 80,04 „
	NH_3	0,1228	= 94,58 „

b) Die Mischung wurde stark erhitzt und nach Eintritt der Reaction noch 5 Minuten lang mit der stärksten, mittelst eines Teclubrenners zu erzielenden Flamme geglüht. Es wurde bei zwei Versuchen gefunden:

a)	$C_3Cu_2 \cdot H_2O$	0,3278	= 50,87 %
	NH_3	0,1246	= 95,92 „
b)	$C_3Cu_2 \cdot H_2O$	0,3359	= 52,12 „
	NH_3	0,1241	= 95,53 „

Nach vorstehenden Untersuchungen darf man schliessen, dass die Einwirkung des Magnesiums auf Baryumcyanid nach den folgenden Gleichungen verläuft:

Und zwar findet die Umsetzung vorherrschend nach der ersten Gleichung statt, während mit steigender Temperatur die Umsetzung im Sinne der beiden anderen Gleichungen zunimmt. Jedoch wird selbst bei den höchsten, unter Anwendung eines Teclubrenners erreichbaren Temperaturen die Carbidbildung nicht aufgehoben, sondern höchstens auf die Hälfte der nach der Hauptumsetzungsgleichung theoretisch berechneten Ausbeute erniedrigt.

2. und 3. Calcium- und Strontiumcyanid gegen Magnesium. — Calcium- und Strontiumcyanid zeigen ein im Wesentlichen gleiches Verhalten wie Baryumcyanid. Als Hauptprodukt bilden sich wieder Magnesiumnitrid und Calciumcarbid, bzw. Strontiumcarbid. Nebenbei entstehen metallisches Calcium, bzw. Strontium und Kohle. Diese sind jedenfalls auch hier dadurch entstanden, dass in Folge der hohen Reactionstemperatur ein Theil des Cyanids in Metall und Cyan gespalten wird und das Magnesium letzterem den Stickstoff unter Kohleabscheidung entzieht.

4. Magnesiumcyanid gegen Magnesium. — Das zu den Untersuchungen benötigte Magnesiumcyanid konnte rein

in fester Form nicht erhalten werden. Nach dem von Schulz¹⁾ angegebenen Verfahren erhält man zwar eine wässrige Lösung des Cyanides, allein dieselbe zersetzt sich bereits beim Eindampfen. Dasselbe Ergebniss lieferte ein Versuch, das Magnesiumcyanid durch Umsetzung von Baryumcyanid mit Magnesiumsulfat herzustellen. Ein unreines Magnesiumcyanid wird dagegen erhalten, wenn man Magnesiumferrocyanid $[\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ glüht. Letzteres zersetzt sich dabei im Wesentlichen unter Entwicklung von Stickstoff in Magnesiumcyanid und Kohlenstoffeisen:

Dieses Gemenge von Cyanid und Kohlenstoffeisen wurde nun als Ersatz für das reine Cyanid angewandt.

Da auf Grund der mit Baryumcyanid erhaltenen Umsetzung anzunehmen war, dass die Reaction im Wesentlichen nach der Gleichung verlaufe:

wurden 11,6 Grm. des eisenhaltigen Magnesiumcyanides mit 7,3 Grm. Magnesiumpulver gemischt und mit schwacher Flamme im Nickeltiegel unter Luftabschluss erhitzt. Nach kurzer Zeit trat die Reaction unter starkem Erglühen der Mischung ein. Das Einwirkungsprodukt stellte eine schwarze Masse dar, nach der qualitativen Untersuchung aus metallischem Magnesium, Kohle, Magnesiumnitrid, Magnesiumcarbid und Kohlenstoffeisen bestehend. Während das Magnesiumnitrid in beträchtlicher Menge vorhanden war, war die Menge des Magnesiumcarbids nicht diejenige, welche auf Grund der oben angeführten Umsetzungsgleichung erwartet werden konnte, sondern in Folge der leichten Zersetzbarkeit des Magnesiumcarbids eine beträchtlich geringere. Es ist nämlich das Magnesiumcarbid, gemengt mit Kohle und Magnesiummetall, zuerst von Moissan²⁾ vor Kurzem dargestellt worden durch Ueberleiten von Acetylen über schwach erhitztes Magnesiumpulver. Dasselbe zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen leicht in metallisches Magnesium und Kohle, was auch der Grund ist, dass das Magnesiumcarbid nicht wie Calciumcarbid im elektrischen Ofen dargestellt werden kann. Es ist daher auch hier anzunehmen, dass das

¹⁾ Dies. Journ. (1856) 68, 257 u. 260.

²⁾ Chem. Centralbl. (1898) 1, 494.

Vorhandensein von viel Kohle und Magnesiummetall neben wenig Carbid die Folge einer Zersetzung des primär entstandenen Magnesiumcarbides durch Hitze ist. Dies wird bestätigt einerseits durch das Verhalten der Masse beim andauernden starken Glühen, wobei alles Carbid zerstört wird, andererseits durch die Thatsache, dass die Masse bei möglichst niedrig gehaltener Reactionstemperatur bedeutend reicher ist an Magnesiumcarbid als bei höherer Temperatur. Die Ausbeute an Carbid ist jedoch stets eine verhältnissmässig geringe, weil selbst bei möglichst niedriger Temperatur die durch die Umsetzung bewirkte Hitze einen nicht unbeträchtlichen Theil des Magnesiumcarbides in Magnesiummetall und Kohle spaltet.

Die Einwirkung des Magnesiums auf Magnesiumcyanid wird daher durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

5. Kaliumcyanid gegen Magnesium. — Im Nickeltiegel wurde bei Luftabschluss eine Mischung von 13 Grm. Kaliumcyanid mit 7,3 Grm. Magnesiumpulver mit einem Bunsenbrenner zur mässigen Rothgluth erhitzt und kurze Zeit darin erhalten. Die Umsetzung findet hierbei ohne sichtbare Einwirkung statt. Erhitzt man zu schwach, so bleibt die Masse unverändert, denn die stickstoffentziehende Wirkung des Magnesiums äussert sich erst bei anfangender Rothgluth. Das Reactionprodukt stellt eine graubraune Masse dar, die auf Wasser geworfen eine stürmische Gasentwicklung hervorruft und beim Behauchen den intensiven Geruch nach Ammoniak und den dem gewöhnlichen, nicht reinen Acetylen anhaftenden charakteristischen Geruch verbreitet. Wenige Tropfen Wasser bringen die Masse zur Entzündung, sodass sie abbrennt. Auch hier ergab die Analyse des Gases die Anwesenheit von Ammoniak, Acetylen und Wasserstoff. In der wässrigen Lösung des Zersetzungsproductes war neben unzersetztem Cyanid eine grosse Menge Kaliumhydroxyd enthalten, während der Rückstand aus Magnesiumhydroxyd und Kohle bestand. Die Bildung grösserer Mengen von Acetylen und Ammoniak beim Behandeln mit Wasser und gleichzeitig diejenige von Kalium- und Magnesiumhydroxyd machen es wahrscheinlich, dass die Hauptreaction im gleichen Sinne wie bei Baryumcyanid verläuft. Da nach weiteren

Untersuchungen stets nebenher eine beträchtliche Menge Kohle und metallischen Kaliums¹⁾ gebildet wird und nach neueren Angaben von Moissan²⁾ das Kaliumcarbid in der Hitze sehr leicht zersetzt wird, so muss angenommen werden, dass diese beiden Stoffe durch secundäre Zersetzung des primär entstandenen Kaliumcarbids durch Hitze entstanden sind.

Der Verlauf der Reaction darf daher durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

Eine Trennung des Carbides von dem Nitrid war hier ebenso wie bei Baryumcarbid und Magnesiumnitrid nicht möglich, denn das Kaliumcarbid ist gegen Wasser noch empfindlicher als das Baryumcarbid.

Wie bei dem Baryumcyanid übt auch hier das Mischungsverhältniss von Kaliumcyanid und Magnesium auf die Umsetzung keinen wesentlichen Einfluss aus, um so mehr dagegen die Temperatur. Die Menge des gebildeten Magnesiumnitrids bleibt dabei ungefähr dieselbe, ob die Mischung schwach oder stark geglüht wird, jedoch wird schon bei der eben zur Einwirkung erforderlichen möglichst niedrig gehaltenen Temperatur ein beträchtlicher Theil des zunächst entstandenen Kaliumcarbids in Kalium und Kohle gespalten. Die Spaltung des Kaliumcarbids nimmt mit steigender Temperatur rasch zu, wie durch dahin zielende Versuche bewiesen wurde. Bei sehr starkem, anhaltendem Glühen wird sämmtliches primär gebildetes Kaliumcarbid in Kohle und Kaliummetall gespalten, welch letzteres allmählich in Dampfform aus dem Tiegel entweicht und an der Luft verbrennt.

6. Natriumcyanid gegen Magnesium. — Das Verhalten des Natriumcyanids gleicht in allen Punkten dem des Kaliumcyanids. Das Einwirkungsprodukt besteht also vorwiegend aus Magnesiumnitrid, neben welchem noch Natriumcarbid, bezw. metallisches Natrium und Kohle vorhanden sind.

¹⁾ In der Masse konnte durch Extraction mit Quecksilber leicht eine beträchtliche Menge metallischen Kaliums nachgewiesen werden.

²⁾ Chem. Centralbl. (1898) 1, 494.

7. Zinkcyanid gegen Magnesium. — Eine Mischung von 5,87 Grm. Zinkcyanid mit 3,65 Grm. Magnesiumpulver wurde bei Luftabschluss im Nickeltiegel erhitzt. Nach längerem, starkem Erhitzen erfolgte unter schwacher Verpuffung eine Einwirkung, infolge deren die Masse in lebhaftes Glühen gerieth. Das Reactionsprodukt bestand vorwiegend aus Magnesiumnitrid, metallischem Zink (welches zum Theil in grösseren Kügelchen vorhanden war) und Kohle nebst Spuren Magnesiumcarbid. Bei dem Zusammenbringen der Masse mit Wasser entwickelte sich eine bedeutende Menge Ammoniak neben Spuren Acetylen, ersteres von Magnesiumnitrid, letzteres von wenig Magnesiumcarbid herrührend. Der nach der Behandlung mit Wasser verbleibende Rückstand wurde getrocknet und mit Methylenjodid geschlämmt. Die spezifisch leichteren Bestandtheile, Magnesiumhydroxyd und freie Kohle, wurden hierdurch von dem schwereren Antheil getrennt. Letzterer bestand aus metallischem Zink und geringen Mengen eines schwarzen Pulvers, welches sich bei der Behandlung mit Salzsäure als kohlenstoffhaltiges Zink erwies.

Da das Zinkcyanid erst beim starken Glühen zersetzt wird¹⁾, darf angenommen werden, dass die Einwirkung des Magnesiums auf dasselbe fast nur primär verläuft. Durch die bei der Reaction entstehende starke Erhitzung wird ein kleiner Theil des Zinks verdampft, worauf die schwache Verpuffung wohl zurückzuführen ist.

Aus den angeführten Thatsachen ist ersichtlich, dass die Einwirkung im Wesentlichen nach der folgenden Gleichung verläuft:

8. Cadmiumcyanid gegen Magnesium. — Die Einwirkung von metallischem Magnesium auf Cadmiumcyanid verläuft in der Hauptsache ebenso wie bei Zinkcyanid, nur mit dem Unterschiede, dass zur Einwirkung kein so starkes Erhitzen wie bei diesem erforderlich ist, sondern die Reaction schon bei etwas niedrigerer Temperatur vor sich geht und etwas heftiger verläuft. Es erklärt sich dies aus dem Umstande, dass das Cadmiumcyanid, wie nachstehende Versuche erweisen, beim

¹⁾ Rammelsberg, Pogg. Ann. (1848) 73, 109.

Erhitzen nicht ganz so beständig ist wie das Zinkcyanid und das Magnesium deshalb schon bei niedrigerer Temperatur darauf einwirkt. Es darf daher angenommen werden, dass auch hier die Einwirkung im Wesentlichen ebenfalls primär verläuft und zwar vorherrschend im Sinne der Gleichung:

Da das entstandene metallische Cadmium in der Hitze leichter verdampft wie das metallische Zink, so ist dadurch die etwas stärkere Verpuffung erklärt.

Die erwähnte Zersetzung des Cadmiumcyanids beim Erhitzen wurde folgendermassen näher untersucht. Ein an einem Ende zugeschmolzenes enges Verbrennungsrohr aus schwerschmelzbarem Glase wurde mit dem Cyanid gefüllt, sodann am offenen Ende ausgezogen und derart gebogen, dass die beim Erhitzen entweichenden Gase über Quecksilber in einem Messrohre aufgefangen werden konnten. Das gefüllte Rohr wurde in einen Verbrennungsofen gelegt und erhitzt. Die Temperaturen wurden gemessen mit dem thermo-elektrischen Pyrometer nach Le Chatelier, nach den Angaben der physikalisch-technischen Reichsanstalt¹⁾ hergestellt von W. C. Heraeus in Hanau und Keiser und Schmidt in Berlin. Die eine Löthstelle des Thermoelementes befand sich am geschlossenen Ende eines längeren, schwer schmelzbaren Porzellanrohres. In diesem war der eine Metalldraht durch ein dünneres Porzellanrohr geführt und so vom anderen getrennt. Das äussere Porzellanrohr führte mit seinem geschlossenen Ende durch eine Durchbohrung einer Kachel des Verbrennungsofens und lag auf dem in demselben befindlichen Verbrennungsrohr auf. Die Zersetzung des Cadmiumcyanides begann langsam bei 200° unter schwacher Gasentwicklung. Dieselbe steigerte sich allmählich und war zwischen 450° und 550° sehr lebhaft, liess dann langsam nach und hörte bei 650° auf. Das sich entwickelnde Gas bestand anfangs nur aus Cyan, beim stärkeren Erhitzen war demselben etwas Stickstoff beigemengt. Die Menge des letzteren war jedoch eine sehr geringe. Der Rückstand im Verbrennungsrohr bestand aus metallischem Cadmium mit wenig Kohle.

¹⁾ S. Holborn und Wien, Ann. Phys. (1892) N.F. 47, 107—134.

9. Nickelcyanür gegen Magnesium. — Eine Mischung von 5,55 Grm. Nickelcyanür mit 3,65 Grm. Magnesiumpulver wurde im Nickeltiegel bei Luftabschluss mit schwacher Flamme erhitzt. Nach kurzer Zeit erfolgte eine heftige Reaction. Unter schwacher, explosionsartiger Verpuffung und unter Funksprühen gerieth die Masse in lebhaftes Erglühen. Das schwarze Reactionsprodukt besteht im Wesentlichen aus Magnesiumnitrid und Kohlenstoffnickel, neben welchen noch metallisches Nickel, Kohle und Spuren von Magnesiumcarbid vorhanden sind.

Zur richtigen Beurteilung der Vorgänge muss man das Verhalten des Nickelcyanürs beim Erhitzen für sich berücksichtigen. Dasselbe wird beim Glühen zersetzt unter Entwicklung von Cyan und Stickstoff und hinterlässt ein Gemenge von metallischem Nickel und Kohlenstoffnickel.¹⁾ Zu dieser Zersetzung ist ein stärkeres Erhitzen erforderlich. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass die erste Einwirkung des Magnesiums unter Abspaltung des Stickstoffs vom Nickelcyanür verläuft. Der weitere Verlauf der Reaction wird infolge der hohen Reactionstemperatur zum Theil secundär erfolgen, worauf ja auch die schwache Explosionswirkung hindeutet. Dieselbe erklärt sich durch das plötzliche Freiwerden von Cyan und Stickstoff, welche durch die Zersetzung des Cyanides entstehen.

Der Hauptsache nach wird die Reaction durch folgende Gleichung veranschaulicht:

10. Kobaltcyanür gegen Magnesium. — Kobaltcyanür verhält sich beim Erhitzen mit Magnesium ebenso wie das Nickelcyanür, es liefert also ebenfalls in der Hauptsache Magnesiumnitrid und Kohlenstoffkobalt nach der Gleichung:

11. Bleicyanid gegen Magnesium. — Eine Mischung von 6,47 Grm. Bleicyanid mit 1,82 Grm. Magnesiumpulver wurde im Nickeltiegel bei Luftabschluss mit kleiner Flamme erhitzt. Nach kurzer Zeit erfolgte eine explosionsartige Verpuffung unter starkem Erglühen der Masse. Es traten dabei

¹⁾ Rammelsberg, Pogg. Ann. (1848) 73, 111.

dichte Bleidämpfe aus dem Tiegel hervor, die sich an der Luft oxydirten und als Bleioxyd niederfielen. Das Reactionsprodukt bestand aus einer schwarzen Masse, die mit Wasser heftig Ammoniak entwickelte, also beträchtliche Mengen Magnesiumnitrid und ausserdem hauptsächlich noch metallisches Blei, letzteres zum Theil zu grösseren Kügelchen zusammengeschmolzen, enthielt. In geringen Mengen war noch Kohlenstoffblei vorhanden und Spuren von Magnesiumcarbid.

Die Einwirkung des Magnesiums verläuft hier im Wesentlichen primär, indem dasselbe dem Cyanid den Stickstoff entzieht unter Hinterlassung von metallischem Blei und Kohle. Weil das Bleicyanid sich beim starken Glühen unter Entwicklung von Cyan und Stickstoff zersetzt und ein Gemenge von metallischem Blei, Kohle und Kohlenstoffblei hinterlässt¹⁾, so wird durch die bei der ersten (primären) Einwirkung des Magnesiums entstehende starke Erhitzung ein Theil des noch unzersetzten Cyanids in dem angeführten Sinne plötzlich zerlegt, woraus sich auch die Explosionswirkung erklärt, welche durch die Verdampfung des Bleies noch wesentlich erhöht wird. Das Magnesium wirkt sodann secundär auf die entstandenen Gase, den Stickstoff direct bindend und dem Cyan denselben unter Kohleabscheidung entziehend. Die primäre Einwirkung dürfte aber immerhin überwiegen, da das Bleicyanid sich erst beim starken Glühen zersetzt.

Die Reaction verläuft demnach im Wesentlichen im Sinne der Gleichung:

12. Kupfercyanür gegen Magnesium. — Ein Gemenge von 4,48 Grm. Kupfercyanür mit 1,85 Grm. Magnesiumpulver wurde im Nickeltiegel unter Abschluss der Luft mit kleiner Flamme erhitzt. Nach kurzer Zeit erfolgte unter starkem Erglühen der Masse eine sehr heftige, explosionsartige Einwirkung, wodurch ein Theil des Tiegelinhaltes ausgeschleudert wurde und an der Luft verbrannte. Das im Tiegel zurückgebliebene Einwirkungsprodukt bestand vorwiegend aus Magnesiumnitrid, metallischem Kupfer und Kohle mit kohlenstoffhaltigem Kupfer und aus Spuren von Magnesium-

¹⁾ Kugler, Ann. Chem. (1848) 66, 65.

carbid. Bei der Behandlung mit Wasser entwickelten sich bedeutende Mengen Ammoniak nebst Spuren von Acetylen, ersteres von Magnesiumnitrid, letzteres von wenig Magnesiumcarbid herrührend. Der nach der Behandlung mit Wasser bleibende Rückstand wurde nach dem Trocknen mit Methylenjodid geschlämmt, wodurch das durch die Zersetzung des Nitrids und Carbids entstandene Magnesiumhydroxyd und die Kohle von dem noch vorhandenen schweren Antheil getrennt wurden. Derselbe bestand vorwiegend aus metallischem Kupfer (in kleineren und grösseren Kügelchen) gemenzt mit einem schwarzen, schweren Pulver, welches bei der Behandlung mit Salpetersäure sich unter reichlicher Abscheidung von flockiger Kohle löste, also aus kohlenstoffhaltigem Kupfer bestand.

Da das Kupfercyanür leicht schmilzt und in Folge dessen mit dem Magnesium in sehr innige Berührung kommt, wird die Reaction schon durch eine sehr kleine Flamme hervorgerufen und ist rasch beendigt. Dieselbe ist folgendermaassen zu erklären. Das Magnesium wird zunächst unter Stickstoffentziehung auf das Kupfercyanür einwirken. Bei der Reaction wird aber eine so bedeutende Wärme erzeugt, dass das noch vorhandene Kupfercyanür ziemlich rasch in metallisches Kupfer und Cyan gespalten wird. Die plötzliche Entstehung des letzteren verursacht dann die heftige Explosionswirkung. Dieselbe ist hier eine etwas schwächere, wie bei dem später zu besprechenden Silbercyanid, weil zur vollständigen Zersetzung des Kupfercyanürs¹⁾ eine höhere Temperatur erforderlich ist, als zu der des Silbercyanids, in Folge dessen die Gasentwicklung etwas langsamer erfolgt.

Es konnte nämlich nach dem unter Cadmiumcyanid (S. 13) näher beschriebenen Verfahren festgestellt werden, dass sich ein kleiner Theil des Kupfercyanürs bei 350° zersetzte unter Entwicklung sehr geringer Mengen Cyan. Die eigentliche Zersetzung des Cyanürs begann jedoch langsam erst bei 700°, und konnte die zur völligen Zersetzung erforderliche Temperatur im Verbrennungsofen nicht erreicht werden. (Ueber die Zersetzungstemperatur des Silbercyanids vgl. S. 18.)

¹⁾ Rammelsberg, Pogg. Ann. (1848) 73, 114.

Dass die Einwirkung des Magnesiums auf das Kupfercyanür der Hauptsache nach secundär verläuft, dürfte nach den obigen Ausführungen kaum zweifelhaft sein, um so weniger als schon die niedrigste zur Reaction erforderliche Temperatur genügt, um das Kupfercyanür wenigstens theilweise in seine Bestandtheile zu zerlegen.

Aus den angeführten Gründen geht hervor, dass die Einwirkung wesentlich nach den folgenden Umsetzungsgleichungen verläuft:

Erste Einwirkung:

Zweite Einwirkung:

13. Silbercyanid gegen Magnesium. — Eine Mischung von 3,35 Grm. Silbercyanid mit 0,93 Grm. Magnesiumpulver wurde im Nickeltiegel bei Luftabschluss mit kleiner Flamme erhitzt. Nach kurzer Zeit erfolgte eine äusserst heftige, explosionsartige Einwirkung, bei welcher fast der gesamte Tiegelinhalt herausgeschleudert wurde. Die im Tiegel zurückgebliebene schwarze Masse enthielt nach der qualitativen Prüfung ausser bedeutenden Mengen Magnesiumnitrid noch Kohle, metallisches Silber, wenig Kohlenstoffsilber und Spuren von Magnesiumcarbid. Beim Befeuchten mit Wasser entweichen unter starker Erhitzung reichliche Mengen von Ammoniak und daneben sehr geringe Mengen von Acetylen, ersteres von Magnesiumnitrid, letzteres von Spuren Magnesiumcarbid herrührend. Zur näheren Untersuchung des Einwirkungsproduktes wurde dasselbe nach dem Behandeln mit Wasser mit verdünnter Salzsäure übergossen, wodurch das überschüssige Magnesium und Magnesiumhydroxyd in Lösung gingen. Der ungelöste Rest wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann mit Methylenjodid geschlämmt, wodurch die leichtere Kohle von dem schweren Antheil getrennt werden konnte. In dem letzteren waren in vorwiegender Menge kleine und grössere, glänzende Silberkügelchen neben einem schwarzen, schweren Pulver zu erkennen. Letzteres wurde durch Beuteln von den Silberkügelchen getrennt und erwies sich beim Behandeln mit ver-

dünnter Salpetersäure als Kohlenstoffsilber, denn es löste sich unter reichlicher Abscheidung von flockiger Kohle zu Silbernitrat auf.

Da das Silbercyanid zu seiner Zersetzung in Silber und Cyan eine verhältnissmässig hohe Temperatur erfordert, so fragt es sich, ob das Magnesium direct auf das Silbercyanid unter Stickstoffentziehung einwirkt oder indirect auf das durch die Hitze abgespaltene Cyan oder ob beide Vorgänge neben einander stattfinden. Die zur Entscheidung dieser Frage angestellten Versuche zeigten, dass es nicht möglich ist, durch vorsichtiges, allmählich gesteigertes Erhitzen der Mischung Cyangas zu erhalten; entweder bleibt die Masse vollkommen unzersetzt, oder aber es erfolgt die oben geschilderte heftige Einwirkung. Dieses Verhalten berechtigt jedoch nicht zu der Behauptung, dass bei Eintritt der Reaction das Magnesium primär auf das Silbercyanid einwirkt, denn es ist auch denkbar, dass das Magnesium auf das erste im Entstehungszustande befindliche Cyan sofort einwirkt, während durch die Reactionshitze stets neue Mengen Cyan aus dem Cyansilber gebildet werden.

Diese Verhältnisse veranlassten eine besondere Untersuchung des Verhaltens des Silbercyanids beim Erhitzen. Wird dasselbe in der bei Cadmiumcyanid (vgl. S. 13) geschilderten Weise erhitzt, so erfolgt bei 220° eine lebhaft theilweise Zersetzung unter Entwicklung von Cyan. Von hier ab ist eine weitere Zersetzung nicht zu bemerken; dieselbe beginnt erst wieder bei 600° unter langsamer Gasentwicklung, nimmt mit steigender Temperatur zu und ist bei 700° am lebhaftesten. Sie nimmt dann wieder ab und ist beendet bei 760°. Das von 600° an entwickelte Gas besteht aus Stickstoff mit sehr geringen Mengen Cyan. Der Rückstand ist Kohlenstoffsilber.¹⁾

Hiernach darf angenommen werden, dass das Magnesium nicht direct auf das Silbercyanid einwirkt, sondern indirect auf das durch die Hitze entstehende Cyan. Auch die Explosion, welche ja die Folge einer plötzlichen Gasentwicklung ist, rührt

¹⁾ Vergl. auch Liebig und Redtenbacher, Ann. Chem. (1841) 38, 129 und Rammelsberg, Pogg. Ann. (1848) 73, 81.

zum Theil von Cyan her, welches durch die hohe Temperatur sehr rasch aus dem Cyanid frei gemacht und vom Magnesium daher nicht vollständig zurückgehalten wird, zum Theil von Stickstoff, welcher neben Cyan durch Zersetzung des Silbercyanids entwickelt wird.

Nach vorstehenden Ausführungen verläuft die Einwirkung des Magnesiums auf Silbercyanid wesentlich nach folgenden Umsetzungsleichungen:

Die geringen Mengen Magnesiumcarbid können nur durch Einwirkung des Magnesiums auf das frei gewordene Cyan entstanden sein.

14. Quecksilbercyanid gegen Magnesium. — Eine Mischung von 6,31 Grm. Quecksilbercyanid mit 1,85 Grm. Magnesiumpulver wurde im Nickeltiegel bei Luftabschluss mit kleiner Flamme erhitzt. Nach kurzer Zeit erfolgte eine äusserst heftige explosionsartige Einwirkung. Unter plötzlichem starkem Erglühen des Tiegels wurde der grössere Theil des Tiegelinhaltes in Folge heftiger Gasentwicklung unter glänzender Feuererscheinung herausgeschleudert, während im Tiegel ein schwarzer Rückstand verblieb. Der letztere bestand aus einem Gemenge von Magnesiumnitrid und Kohle mit sehr wenig metallischem Quecksilber. Wird obiges Gemenge in einer Kugelhöhre im Wasserstoffstrome erhitzt, so verläuft die Einwirkung in gleicher Weise; es erfolgt eine lebhaftere Verpuffung, wobei ein grosser Theil der Masse herausgeschleudert wird und an der Luft mit blendendem Lichte verbrennt. Der Rückstand in der Kugelhöhre besteht wiederum aus Magnesiumnitrid und Kohle mit wenig metallischem Quecksilber, während die Röhre der ganzen Länge nach mit metallischem Quecksilber beschlagen ist. Erwärmt man die Mischung im Tiegel ganz gelinde, so dass der Boden desselben nicht glühend wird, so wird das Quecksilbercyanid allmählich zerlegt in Quecksilber und Cyan gas, welches letzteres entweicht, ohne dass das Magnesium darauf einwirkt. Die Reaction beginnt erst, sobald an irgend einer Stelle ein Magnesiumtheilchen anfängt zu glühen, erst dann

hat dasselbe die Fähigkeit, auf das frei gewordene Cyan einzuwirken unter Bildung von Magnesiumnitrid und Abscheidung von Kohle. Dieser Vorgang verläuft aber unter grosser Wärmeentbindung, wodurch derselbe ohne weitere äussere Wärmezufuhr zu Ende geführt wird. Die Reactionswärme ist hinreichend, das zumeist noch unzersetzte Quecksilbercyanid in Cyan und Quecksilber zu spalten, welches letzteres in Dampf- form neben unverändertem Cyan entweicht und die heftige explosionsartige Einwirkung verursacht.

Obiges Verhalten zeigt, dass die stickstoffentziehende Einwirkung des Magnesiums nicht direct auf Quecksilbercyanid erfolgt, sondern auf das Cyan, welches durch die Reactionswärme aus dem Quecksilbercyanid frei gemacht wird, nach den Gleichungen:

Allgemeine Ergebnisse.

Die Untersuchung der Einwirkung von Magnesium auf Cyanide lieferte folgende allgemeine Ergebnisse:

I. Zunächst scheiden sich die Cyanide nach ihrem Verhalten beim Erhitzen mit Magnesium in drei Gruppen:

1. Die bei Rothgluth beständigen Cyanide, $\text{Ba}(\text{CN})_2$, $\text{Ca}(\text{CN})_2$, $\text{Sr}(\text{CN})_2$, $\text{Mg}(\text{CN})_2$, KCN und NaCN , reagiren mit Magnesium im Anfange der Rothgluth ohne Explosion unter keiner, resp. verhältnissmässig schwacher Verpuffung und unter lebhaftem Erglühen. Das Reactionsprodukt besteht im Wesentlichen aus Magnesiumnitrid und Metallcarbid.

2. Die bei Rothgluth sich zersetzenden Cyanide, $\text{Zn}(\text{CN})_2$, $\text{Cd}(\text{CN})_2$, $\text{Ni}(\text{CN})_2$, $\text{Co}(\text{CN})_2$, $\text{Pb}(\text{CN})_2$ und $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$, werden von Magnesium unter heftiger Glüherscheinung und schwacher Explosion zersetzt. Die wesentlichen Bestandtheile des Reactionsproduktes sind Magnesiumnitrid, Metall und Kohle.

3. Die schon unter Rothgluth sich zersetzenden Cyanide, AgCN und $\text{Hg}(\text{CN})_2$, zerfallen zum grossen Theil zuerst in Metall und Cyan, auf welches das Magnesium einwirkt unter heftiger Explosion und starkem Erglühen. Der Rückstand enthält neben Metall und Kohle wieder Magnesiumnitrid in be-

trächtlichen Mengen. Die Entstehung des Nitrids und die Abscheidung von Kohle ist hier durch Einwirkung von Magnesium auf das frei werdende Cyan zu erklären.

II. Die Bildung der Carbide aus den Cyaniden unter Entziehung des Stickstoffs durch Magnesium spricht dafür, dass in den obigen Carbiden die Kohlenstoffatome sich in gegenseitiger dreifacher Bindung befinden.

III. Aus der Bildung des Magnesiumcarbids aus Cyan, Cyanwasserstoff, den Nitrilen und Magnesiumcyanid geht mit ziemlicher Sicherheit hervor, dass dieses Carbid, welches erst vor kurzem durch Einwirkung von Acetylen auf Magnesium hergestellt wurde, die Zusammensetzung $\begin{array}{c} \text{C} \\ ||| \\ \text{C} \end{array} \text{Mg}$ hat, denn es entwickelt ebenso wie die Carbide der Alkalien und alkalischen Erden mit Wasser Acetylen unter Abscheidung von Magnesiumhydroxyd.

IV. Durch die obigen Versuche wurden noch die neuerlichen Beobachtungen von Moissan bestätigt, dass die Carbide der Alkalimetalle, wie dasjenige des Magnesiums durch die Hitze zersetzt werden in Metall und Kohle.

V. Beim Erhitzen von Magnesium mit Cyaniden ist der Verlauf der Einwirkung um so heftiger, je leichter zersetzlich das Cyanid durch Hitze ist. Er ist bei Kaliumcyanid äusserlich kaum bemerkbar und steigt bis zur heftigen Explosion bei Quecksilbercyanid. Soweit das Cyanid durch die Hitze sich nicht in Metall und Cyan zersetzt, findet die Einwirkung nach der Gleichung statt:

Leicht zersetzliche Carbide, wie diejenigen der Alkalimetalle und auch des Magnesiums, liefern dann in zweiter Linie Metall und Kohle nach der Gleichung:

Wird durch die steigende Temperatur das Cyanid theilweise oder ganz in Metall und Cyan gespalten, so tritt die heftige Einwirkung des Magnesiums auf Cyan ein unter ent-

sprechender Bildung von Magnesiumnitrid und Abscheidung von Kohle nach der Gleichung:

Metall und Kohle entstammen also bei Einwirkung des Magnesiums auf unzersetztes Cyanid der Spaltung des Carbid, auf durch Hitze zersetztes Cyanid, das Metall dem Cyanid und die Kohle der Einwirkung des Magnesiums auf Cyan (vergl. S. 10 u. 11 und S. 17, 19 u. 20).

Zur Chemie des Chlorophylls;

von

L. Marchlewski.

Durch verschiedene dringende Arbeiten in Anspruch genommen, bin ich jetzt erst in der Lage, auf Herrn Bode's¹⁾ Erwiderung einzugehen.

Ich darf die einleitenden Bemerkungen des Herrn Bode, welche sich auf die Zusammensetzung von rohen Pflanzenextracten event. ihre Complicirtheit, von der augenscheinlich vor Bode Niemand etwas gewusst hat, ohne der Beschuldigung wichtigen Argumenten eines Gegners ausweichen zu wollen — umgehen. Herr Bode strebte zur Isolirung eines Körpers, der „den sämmtlichen grünen Farbstoff enthält“, und fand einen solchen im Chlorophyllan, oder richtiger, er wiederholte die Arbeiten von Hoppe-Seyler und Tschirch und glaubte im Chlorophyllan einen Körper gefunden zu haben, dessen chemische und physikalische Eigenschaften die Garantie der Einheitlichkeit lieferten. Ich selbst hingegen schloss mich der neueren Ansicht von Tschirch und von Schunck an, nach welcher Chlorophyllan kein einheitliches Produkt ist und, dass dasselbe daher für die Erkenntnis der Chlorophyllchemie von keinem weiteren Interesse sein kann, obwohl das Studium des Körpergemisches, genannt „Chlorophyllan“, Hoppe-Seyler zu

¹⁾ Dies. Journ. [2] 57, 488.