

Das Baryumsalz enthält $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

Methylester: Nicht vollständig erstarrendes Oel.

0.2704 g Sbst.: 13 ccm N (25° , 764 mm).

$C_{15}H_{19}O_3N$. Ber. N 5.36. Gef. N 5.53.

Thioamid. Weisse Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 217°).

0.1076 g Sbst.: 10 ccm N (21° , 763 mm).

$C_{14}H_{18}ON_2S$. Ber. N 10.69. Gef. N 10.84.

Amidoxim. Wurde in derselben Weise gewonnen, wie die isomere, vom 4.1.2-Xylidiu abgeleitete Verbindung. Schmp. 122° . Die Ausbeute aus 4 g Nitril betrug nur 3.5 cg. Die Verbindung giebt die Amidoximreactionen. Zur Analyse reichte die erhaltene Menge nicht aus.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

216. E. Wedekind: Ueber die Darstellung und Eigenschaften der Manganboride.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 8. März 1905.)

Eine vor kurzem veröffentlichte Arbeit von Binet du Jassonneix²⁾: »Ueber die Reduction der Manganoxyde durch amorphes Bor und die Darstellung eines neuen Manganborides« veranlasst mich schon jetzt, über eine Reihe von Versuchen zu berichten, die sich z. Th. in ähnlicher Richtung bewegen, aber noch nicht ganz abgeschlossen sind.

In Gemeinschaft mit Hrn. K. Fetzer bemühe ich mich seit einiger Zeit, das aluminothermische Verfahren, bezw. die dabei erzeugten Temperaturen für synthetische Zwecke³⁾, besonders für die Gewinnung von Verbindungen der Metalloide mit den Metallen, nutzbar und dadurch den elektrischen Ofen — wenigstens in einigen Fällen — entbehrlich zu machen; mit beiden Hilfsmitteln erreicht man ja die erforderlichen hohen Temperaturen von $2000 - 3000^{\circ}$. Besonders aussichtsvoll erschien uns die Einwirkung des aus dem sog. »Mangan-Thermit« nascirenden Manganmetalles auf Kohlenstoff, Silicium und Bor. Einen

1) Die Schmelzpunkte sämtlicher Thioamide werden schon durch sehr geringe Verunreinigungen auffallend stark beeinflusst.

2) Compt. rend. de l'Acad. d. sciences 139, 1209—1211; Chem. Centralbl. 1905, I, 335.

3) Gelegentliche Versuche nach dieser Richtung liegen schon vor; Moissan und Holt konnten z. B. das Vanadinsilicid VSi_2 aus V_2O_3 sowohl im elektrischen Ofen als auch nach dem Goldschmidt-Verfahren (aus V_2O_3 , Si und Mg) darstellen (vergl. Compt. rend. 135, 78).

wirklich befriedigenden Verlauf¹⁾ nahm bisher nur die Reaction zwischen geschmolzenem Mangan und amorphem Bor (1 Atom Mangan auf 1 Atom Bor); unter geeigneten Versuchsbedingungen wurde ein krystallinischer, spröder Regulus erhalten, der das Bor an das Metall gebunden enthielt und mit warmem Wasser eine lebhafte Borwasserstoffentwicklung veranlasste. Der so erhaltene Körper hat keine constante Zusammensetzung (Mangangehalt bis zu 82.3 pCt.); da alle Versuche, eine einheitliche Verbindung durch fractionirte Behandlung mit eiskalten, verdünnten Säuren zu gewinnen, wenig Erfolg versprechend waren, so wurde über das Rohproduct bei Dunkelrothgluth wiederholt ein kräftiger Chlorstrom geleitet²⁾; hierbei werden die noch vorhandenen unveränderten Agentien in die Chloride ($MnCl_2$ und BCl_3) übergeführt, während ein schwarzer, krystallinischer Körper hinterbleibt, welcher gegen Chlor sehr widerstandsfähig ist, von Wasser dagegen langsam zerlegt wird. Derselbe ist bis auf einen minimalen, schwarzen Rückstand in verdünnter Salzsäure löslich und zeigt einen Mangangehalt, dessen Mittelwerth aus verschiedenen Proben der Formel MnB_2 entspricht. Dieses Borid lässt sich durch schmelzendes Kali vollständig aufschliessen unter Bildung von Manganat und Borat; es entwickelt mit verdünnten Säuren so lebhaft Borwasserstoff, dass es voraussichtlich an Stelle von Bormagnesium zur Gewinnung und zum Studium der Borwasserstoffe dienen kann³⁾. Andererseits ist das Manganborid bei Abwesenheit von Feuchtigkeit sehr beständig, selbst beim mässigen Erhitzen an der Luft.

Zum Vergleiche haben wir das mittlerweile auch von Binet du Jassoneix erhaltene Manganborid aus Manganoxyduloxyd und Bor im elektrischen Ofen dargestellt und zwar nach Mengenverhältnissen, die annähernd der Gleichung $3Mn_2O_4 + 17B = 9MnB + 4B_2O_3$ entsprechen; im rohen Zustande hatte dasselbe einen Mangangehalt von 86 pCt.; nach der Behandlung mit Chlor entsprach dieser etwa der Formel MnB . Dieses Manganborid hat die grösste Aehnlichkeit mit dem oben erwähnten, sowohl im Aussehen, als auch im Verhalten. Die Eigenschaften des Manganborides MnB finden wir entsprechend den Angaben von Binet du Jassoneix; nur beobachteten wir, dass das Borid schon beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Zersetzung schmilzt.

¹⁾ Inzwischen stellten wir auf diesem Wege auch ein Mangansilicid dar. Wir beabsichtigen, ähnliche Versuche mit dem Nickel, Kobalt und Chrom anzustellen.

²⁾ In ähnlicher Weise hat auch Binet du Jassoneix sein Rohproduct in das Manganborid MnB verwandelt.

³⁾ Vergl. W. Ramsay und H. S. Hatfield, Proc. chem. Soc. 17, 152ff.

Um zu sehen, ob auf anderem Wege ein Manganborid von der Zusammensetzung MnB_2 (Mangangehalt 71.4 pCt.) erhältlich ist, haben wir endlich die Einwirkung von amorphem Bor auf Manganmetall bei den Temperaturen des elektrischen Ofens untersucht; dabei zeigte sich, dass diese Reaction viel schwieriger vor sich geht, als die Manganboridbildung aus dem Oxyd, bei welcher das Mangan in statu nascendi mit dem Bor zusammentritt. Die Zusammensetzung und Eigenschaften des Bormangans — aus den Elementen — entsprechen denjenigen des Borides MnB . Weitere Versuche, die selbstständige Existenz eines Manganborides MnB_2 — erhalten mit Hilfe des aluminothermischen Verfahrens — sicherzustellen, behalten wir uns vor.

Einwirkung von Mangan auf Bor bei den Temperaturen des Goldschmidt-Verfahrens.

Auf den Boden eines schmalen, hessischen Tiegels von ca. 20 cm Höhe werden 9.5 g Bor mit einem Pistill fest eingestampft; darauf werden 87 g »Mangan-Thermit« (entspr. 1 Atom Mn) geschüttet. Nachdem die obere Schicht mit Zündungsgemisch gemengt ist, wird das Ganze mit Hilfe von brennendem Magnesiumband in Reaction gebracht; nach dem Erkalten und Zerschlagen des Tiegels findet man unterhalb des Korundes einen glänzenden, mit Krystallen durchsetzten Regulus vor, der unter dem Hammer zu einem Krystallmagma zerspringt. Das Bor ist bis auf geringe Spuren verschwunden. Die zerriebenen Krystalle entwickeln mit warmem Wasser unter Abscheidung von braunem Manganoxydhydrat langsam Borwasserstoff, der die Bunsen-Flamme grün färbt; das mit verdünnten Säuren entwickelte Gas brennt mit grünlich gesäumter Flamme und färbt mit Silbernitrat getränktes Filtrirpapier schwarz. Das spec. Gew. des Productes beträgt bei 19° 6.9. Bestimmung des Mangangehaltes:

0.315 g Sbst.: 0.6695 g $Mn_2P_2O_7$. Gef. Mn 82.32.

Zur Reinigung wird das rohe, gepulverte Borid im Chlorstrom bei mässiger Rothgluth so lange erhitzt, bis kein Selbsterglühen mehr zu beobachten ist; nach dem Erkalten findet man in dem Schiffchen eine schwarze, zusammengebackene Masse, die mit farblosen Punkten ($MnCl_2$) durchsetzt ist und nach dem Pulvern hellgrau aussieht. Das Borid wird dann schnell mit Eiswasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction und darauf mit Alkohol und Aether gewaschen.

Nach dem Trocknen im Exsiccator stellt das Manganborid grauschwarze, mattglänzende Kryställchen dar, welche sich gegen Wasser wie das Rohproduct verhalten¹⁾. Die einmal mit Chlor behandelte Substanz zeigte einen Mangangehalt von 79 pCt.; nach zwei-

¹⁾ Der einzige Unterschied ist, dass das mit Chlor behandelte Product beim Auflösen in verdünnten Säuren einen geringfügigen, schwarzen, amorphen Rückstand hinterlässt.

maliger Wiederholung der Operation wurden folgende Analysenergebnisse erhalten:

0.248 g Sbst. 1): 0.4751 g $Mn_2P_2O_7$. — 0.233 g Sbst. 2): 0.437 g $Mn_2P_2O_7$.

MnB_2 . Ber. Mn 71.4. Gef. Mn 70.8, 72.65. Mittel 71.72.

Die schwarzen Krystalle dieses Manganborides sind bei Abwesenheit von Wasser sehr beständig, auch bei mässigen Erhitzen an der Luft im Reagensglas; bei mässigem Erwärmen im Sauerstoffstrom erhält man eine zusammengebackene Masse, deren krystallinischer Habitus im übrigen unverändert geblieben ist; beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt das Product leicht unter theilweiser Oxydation. Das Manganborid leitet im gepressten Zustande den elektrischen Strom nicht³⁾. Das spec. Gew. beträgt bei 19° 6.04. Concentrirte Salzsäure zerstört das Borid nur in der Wärme; Königswasser löst es langsam auf. Warme verdünnte Säuren, auch Essigsäure, zerlegen die Verbindung ziemlich schnell.

Darstellung des Manganborides MnB aus Manganoxyduloxyd im elektrischen Ofen.

5 g Manganoxyduloxyd (aus dem Oxydul durch Glühen erhalten) werden mit 1 g amorphem Bor innig gemengt, in einem kleinen Magnesit-Tiegel fest eingestampft und mit einem Strom von 100—110 Amp. (bei 40—50 Volt) 5 Minuten lang erhitzt. Nach dem Erkalten findet man in dem Tiegel einen kleinen Regulus mit mattem Oberflächenschimmer vor; derselbe hat einen glänzenden Bruch und zeigt gegen Wasser und Säuren, sowie beim Erhitzen ein Verhalten, das an dasjenige des oben beschriebenen Borides erinnert. Das Rohproduct zeigte einen Mangan Gehalt von 85.6 pCt. Nach dem Behandeln mit Chlor in der Hitze erhält man ebenfalls schwarze Kryställchen, die bei der Manganbestimmung folgende Zahlen gaben:

0.222 g Sbst.: 0.471 g $Mn_2P_2O_7$. — 0.1555 g Sbst.: 0.329 g $Mn_2P_2O_7$.

MnB . Ber. Mn 83.3. Gef. Mn 82.18, 82.0.

Die Differenz gegen die Theorie ist durch die Anwesenheit einer geringen, in Salzsäure unlöslichen Verunreinigung zu erklären; dieselbe konnte bisher weder durch Schlämmen, noch durch abermalige Behandlung im Chlorstrom entfernt werden.

Das Manganborid MnB wird sowohl von Salzsäure, als auch von Schwefelsäure und Flusssäure leicht angegriffen unter Entwicklung von Borwasserstoff; schmelzendes Alkali bildet Manganat und Borat.

1) Nach Abzug des unlöslichen Rückstandes.

2) Mit schmelzendem Kali aufgeschlossen.

3) Es wurden Spannungen bis zu 60 Volt vorgelegt; es soll noch untersucht werden, ob das Borid auch im geschmolzenen Zustande isolirt.

Concentrirte Schwefelsäure wird beim Erwärmen zu Schwefeldioxyd reducirt; concentrirte Salpetersäure wirkt schon in der Kälte sehr heftig auf das Borid ein, unter Entwicklung von rothen Dämpfen.

Darstellung des Borides MnB aus den Elementen im elektrischen Ofen.

11 g Mangan (nach dem Goldschmidt-Verfahren dargestellt) werden in einen kleinen Graphit-Tiegel gebracht, mit 2.5 g Bor bestreut und im elektrischen Ofen mit einem Strom von 100 Amp. 6—7 Minuten erhitzt. Die Componenten hatten sich nur an den Berührungstellen verbunden; das Bor war z. Th. oxydirt, während ein Theil des Mangans unter dem geschmolzenen Borid unverändert geblieben war. Letzteres wurde mechanisch möglichst von Verunreinigungen befreit, zerkleinert, bei Dunkelrothgluth mit Chlor behandelt, mit Eiswasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Die erhaltenen Krystalle zeigen das Verhalten des Borides MnB aus dem Oxyd, sind aber durch einen geringen Gehalt an metallischem Mangan, der bisher nicht ganz entfernt werden konnte, etwas heller gefärbt.

0.169 g Sbst. ¹⁾: 0.368 g $Mn_2P_2O_7$.

MnB. Ber. Mn 83.3. Gef. Mn 84.34.

**217. Richard Willstätter und Ludwig Kalb:
Ueber chinoide Derivate des Diphenyls. II²⁾.**

[Mittheilung a. d. chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. März 1905.)

I. Ueber Diphenochinon.

In einer Untersuchung über die Oxydation alkyilirter Benzidine haben wir vor kurzem beobachtet, dass die normalen Chinonimoniumsalze der Diphenylreihe tiefgelbe Farbe zeigen. Diese Wahrnehmung stand scheinbar im Gegensatz zu unserer Kenntniss vom Coerulignon, welches durch die schönen Arbeiten von C. Liebermann³⁾ das am

¹⁾ Nach Abzug des unlöslichen Rückstandes.

²⁾ Die vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung unserer II. Mittheilung über Chinonimine, diese Berichte 37, 3761 [1904].

³⁾ Ann. d. Chem. 169, 221 [1873]; diese Berichte 5, 746 [1872]; 6, 781 [1873]; C. Liebermann und J. Flatau, diese Berichte 30, 234 [1897]; C. Liebermann und G. Cybalski, diese Berichte 31, 615 [1898].