

gewicht und Drehungsvermögen gar nicht leugnen wollen. So halten wir es auch für möglich, daß das Drehungsvermögen von Lösungen durch die Bildung instabiler Verbindungen der aktiven Substanz mit dem Lösungsmittel in Mitleidenschaft gezogen werden kann, aber wir vertreten die Auffassung, daß durch die Versuche Waldens bisher weder die eine noch die andere Eventualität bewiesen worden ist. Andererseits sind wir der Meinung, daß in den hierauf hin untersuchten Beispielen der Zusammenhang zwischen molekularem Lösungsvolumen und Drehungsvermögen bei weitem sicherer zu erkennen ist als jede andere Beziehung, die auf diesem Gebiete vermutet worden ist. Hierzu kommt dann noch der weitere Vorteil, daß die Annahme einer Beziehung zwischen Drehungsvermögen und molekularem Lösungsvolumen völlig unabhängig von jeder Hypothese sein würde.

Glasgow, Universitätslaboratorium.

174. E. Wedekind: Magnetochemische Untersuchungen.
1. Mitteilung: Die ferromagnetischen Verbindungen des Mangans mit Bor, Antimon und Phosphor.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

[Vorgetragen in der Sitzung am 11. März vom Verfasser.]

(Eingegangen am 12. März 1907.)

Nach Faraday sind alle Stoffe magnetisierbar; als »ferromagnetisch«, d. h. als stark magnetisierbar, galten bis vor einiger Zeit nur die Metalle Eisen, Nickel und Kobalt, sowie einige ihrer einfachen Verbindungen. Bekanntlich hat sich diese Sachlage geändert, seitdem Fr. Heusler¹⁾ gefunden hat, daß durch Vereinigung von unmagnetischen bzw. schwach para- (und dia-)magnetischen Elementen ferromagnetische Legierungen entstehen können. Die erste derartige Beobachtung wurde an einer Mangan-Zinn-Legierung gemacht, denen sich die von W. Starck, E. Haupt und E. Take²⁾ eingehend untersuchten Mangan-Aluminium-Bronzen (Mangan-Aluminium-Kupfer-Legierungen) angeschlossen. Bei Durchsicht der älteren Literatur findet man indessen, daß die erste ferromagnetische Verbindung aus unmagnetischen Elementen, das Chromoxyd Cr_2O_3 , schon vor 48 Jahren

¹⁾ Vergl. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, I, 260 ff. und D. R.-P. der Isabellenhütte in Dillenburg Nr. 144584, sowie Schriften d. Ges. zur Beförderung d. Ges. Naturwissenschaften zu Marburg, 13, 255 ff. [1904].

²⁾ Inaugural-Dissertationen unter Leitung von F. Richarz-Marburg.

entdeckt wurde, und daß dieses Verdienst keinem Geringeren zukommt als Fr. Wöhler¹⁾ (1859), dessen Beobachtungen zwei Jahre später durch Geuther²⁾ bestätigt und erweitert wurden. Ich habe mich davon überzeugt³⁾, daß das nach Wöhlers Vorschriften erhältliche Chromoxyd auffallend stark magnetisch ist (stärker als manche der von mir untersuchten Manganverbindungen).

Nach Erscheinen meiner vorläufigen Mitteilung über Darstellung und Eigenschaften der Manganboride machte mich Hr. Fr. Heusler darauf aufmerksam, daß nach seinen Beobachtungen Manganbor (die Zusammensetzung des Präparates wurde nicht näher angegeben) magnetisch sei, wie die oben erwähnten Mangan-Aluminium-Bronzen. Ich konnte mich davon überzeugen, daß auch die von mir dargestellten Verbindungen diese interessante Eigenschaft besitzen. Daraufhin wurde auch das von mir in Gemeinschaft mit K. Fetzner ebenfalls nach dem aluminothermischen Verfahren dargestellte Manganantimonid $MnSb$ untersucht; es erwies sich gleichfalls als stark magnetisch in Übereinstimmung mit Angaben von Heusler, welcher in seiner oben zitierten Abhandlung bereits auf die ferromagnetischen Eigenschaften der Legierungen von Mangan mit Antimon bezw. Wismut hingewiesen hat. Für mich hatte die bisher unentschieden gebliebene Frage Interesse, ob bestimmte chemische Verbindungen⁴⁾ des Mangans mit anderen Elementen die Träger des Ferromagnetismus sind; in diesem Falle lag die Möglichkeit vor, daß dieselben Komponenten — je nach den gewählten Mengen- bezw. Reaktionsverhältnissen — magnetische und unmagnetische Verbindungen liefern, die sich chemisch durch ihre stöchiometrische Zusammensetzung unterscheiden. Diese Vermutung lag um so näher, als sich bereits in bisherigen Angaben und Beobachtungen über den Ferromagnetismus einfacher Manganverbindungen Widersprüche finden; Heusler bezeichnet z. B. das Phosphormangan als unmagnetisch, während die von uns dargestellten Manganphosphide deutlich magnetisch sind; andererseits soll Manganarsen magnetisch sein, während das von uns nach dem aluminothermischen Verfahren gewonnene Arsenid $MnAs$ keine deutlichen magnetischen Eigenschaften besitzt. Der zuletzt genannte Widerspruch hat sich denn auch, wie hier vorweg genommen sei, dadurch gelöst, daß das unmagnetische Arsenid $MnAs$ durch Erhitzen in die magnetische Verbindung Mn_2As übergeht.

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. **111**, 117 [1859].

²⁾ loc. cit. **118**, 62 [1861]. ³⁾ Vergl. diese Berichte **40**, 301 [1907].

⁴⁾ Bisher war nur von Legierungen, die nach sehr verschiedenen Mengenverhältnissen hergestellt waren, die Rede.

Bei der Einwirkung von feuerflüssigem Mangan auf Antimon konnte, wie schon oben erwähnt wurde, nur eine beständige Verbindung isoliert werden, welche der Formel $MnSb$ entspricht und in reinem¹⁾ Zustande noch magnetischer ist als Manganborid. Das kompakte Antimonid behält nach dem Magnetisieren Pole, besitzt also einen ausgesprochenen remanenten Magnetismus, der auch dem pulverförmigen und kompakten Borid eigentümlich ist. Von den beiden Boriden des Mangans schien zunächst jedes ferromagnetische Eigenschaften zu besitzen; allerdings ist eine vollkommene Trennung der beiden Verbindungen sehr schwierig. Vor einiger Zeit ist es nun Binet du Jassoneix²⁾, der ungefähr gleichzeitig mit uns die Bearbeitung der Manganboride begonnen hatte, gelungen, das Borid MnB_2 völlig frei von MnB darzustellen. Bei der magnetischen Untersuchung zeigte sich dann, daß das völlig reine Borid MnB_2 so gut wie unmagnetisch ist, und daß der alleinige Träger des Ferromagnetismus in den Mangan-Bor-Kombinationen das Borid MnB ist. Unter den Bormanganschmelzen mit steigendem Borgehalt zeigt die 12-prozentige die höchste Permeabilität, obwohl dem Borid MnB ein Borgehalt von 16.6 % entspricht. Diese Unstimmigkeit ist auf die Anwesenheit von geringen Mengen MnB_2 im MnB zurückzuführen, die nicht zu entfernen sind, den Magnetismus aber in ähnlicher Weise herunterdrücken, wie die Verunreinigungen des Manganantimonides $MnSb$ (s. o.).

Was endlich die Manganphosphide betrifft, so habe ich zunächst in Gemeinschaft mit Th. Veit versucht, entsprechend den Angaben der Literatur³⁾ ein Phosphid Mn_3P_2 durch Reduktion von Manganochlorid mit Phosphordämpfen im Wasserstoffstrom darzustellen. Das in geringer Ausbeute entstehende Produkt entspricht unseren Analysen zufolge indessen nicht obiger Formel, sondern einem Phosphid Mn_5P_2 ; auch wird die Verbindung im Gegensatz zu der Behauptung von Granger durch warme konzentrierte Salpetersäure angegriffen. Dieses krystallinische Manganphosphid ist deutlich ferromagnetisch. Ein Manganphosphid, welches der Formel Mn_3P_2 entspricht, konnten wir unter besonderen Reaktionsbedingungen durch Einwirkung von rotem Phosphor auf Manganmetall bei den Temperaturen des Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläses darstellen. Dieses Phosphid ist ebenfalls magnetisch; es besitzt eine derartige Krystallisationsfähigkeit, daß Aussicht vorhanden ist, ein einzelnes Krystallindividuum auf seine magnetischen Eigenschaften hin untersuchen zu können. Alle Bemühungen, ein Phosphid von der einfachen Formel MnP (Analogon zu MnB und $MnSb$) darzustellen, waren vergeblich, obwohl

¹⁾ Das rohe, sowie das oberflächlich gereinigte Produkt ist schwächer magnetisch als Manganborid. ²⁾ Bull. Soc. Chim. [3] 35, 102 ff. [1906].

³⁾ Granger, Compt. rend. 124, 190.

stets in den entsprechenden Mengenverhältnissen gearbeitet wurde. Der remanente Magnetismus des kompakten Phosphids ist im Vergleich zum Borid und Antimonid sehr gering. Einem unmagnetischen Phosphormangan, von dem Heusler spricht, sind wir bisher nicht begegnet; die Existenz eines solchen wäre immerhin nach den bisherigen Erfahrungen beim Borid und Arsenid sehr wohl denkbar.

Die weitere Frage, die auf diesem Gebiet ein größeres Interesse bietet, ist: Wie groß ist die Permeabilität der ferromagnetischen Verbindungen des Mangans im Vergleich zu derjenigen des Hauptvertreters der magnetischen Stoffe, des Eisens? Die exakte Beantwortung dieser Frage bereitete große Schwierigkeiten, besonders, weil die im mehr oder weniger reinen Zustande isolierten Verbindungen pulverförmig sind, also entweder im gepreßten Zustande untersucht werden müssen, was nach Erfahrungen beim Eisen wenig genau ist, oder in Stangenform gebracht werden müssen. Wegen des hohen Schmelzpunktes und der Empfindlichkeit mancher Verbindungen gegen Erhitzen an der Luft war die Überführung des magnetischen Materials in den kompakten Zustand mit großen Schwierigkeiten verknüpft, die erst neuerdings teilweise überwunden werden konnten. Ich hatte daher zunächst mit dem pulverförmigen Material einige orientierende Messungen mit Hilfe der magnetometrischen Methode ¹⁾ angestellt. Dabei hatte sich in bezug auf den Vergleich des Eisens mit dem Manganborid MnB (gleiche Volumina in gleich große Glasröhren gepreßt) das Folgende ergeben. Mit sehr großen magnetisierenden Feldstärken (bis zu ca. 1100 C. G. S.) gelingt es, bis zur magnetischen Sättigung zu kommen. Trägt man die angewandten Stromstärken als Abszissen, die Skalenausschläge des Magnetometers als Ordinaten in ein Diagramm ein, so verläuft die Magnetisierungskurve des Manganborides ebenso stetig, wie diejenige des Eisens. Der Quotient aus den beiden Skalenausschlägen zeigt für jede Stromstärke nur einen geringen Gang, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

	Skalenausschläge		
	0.76 Amp.	2 Amp.	3.3 Amp. (bei beginnender Sättigung)
MnB	90	163	187
Fe	175	288	322
Quotient	0.52	0.56	0.58

¹⁾ Nähere Angaben über die gewählte Versuchsanordnung, die erhaltenen Kurven usw. sollen an anderem Orte veröffentlicht werden.

Zum Vergleich seien die entsprechenden Daten, die Binet du Jassonneix kürzlich mit Hilfe der ballistischen Methode ermittelt hat, zusammengestellt:

	0.11 Amp.	0.19 Amp.	0.25 Amp.
MnB	3	6	8.5
Fe	7	13	16
Quotient	0.43	0.46	0.53

Hier war das Material von der Sättigung noch ziemlich weit entfernt.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, daß das pulverförmige Manganborid MnB etwas mehr als $\frac{1}{2}$ -mal so stark magnetisch ist wie das pulverförmige Eisen.

Wesentlich ungünstiger für die Manganverbindung gestaltet sich der von Th. Veit auf meine Veranlassung ausgeführte Vergleich des kompakten Materials, wie aus nachstehender Tabelle zu ersehen ist:

Zylindrische Stangen (9 mm lang, 3 mm dick).

	0.6 Amp.	1 Amp.	2 Amp.
MnB	42	72	160
Fe (weiches Eisen) .	156	270	601
Quotient	0.27	0.27	0.27

Hier gelang es nicht, zur Sättigung zu kommen; andererseits bleibt das Verhältnis zwischen den beiden Stoffen durchaus konstant (obwohl die Stangen noch immer nicht die wünschenswerte Länge haben), und man kann sagen, daß das kompakte Manganborid — in einiger Entfernung vom Sättigungspunkt — etwas mehr als $\frac{1}{4}$ -mal so stark magnetisch ist wie das weiche Eisen. Wir hoffen, durch Messungen an günstigerem Material die absoluten Werte der magnetischen Größen ermitteln zu können.

Orientierende Messungen mit dem kompakten Manganantimonid haben ergeben, daß letzteres ungefähr doppelt so stark magnetisch ist wie das Manganborid.

Über einige weitere ferromagnetische Verbindungen des Mangans, insbesondere über solche mit gasförmigen Elementen, sowie über magnetische Verbindungen des Chroms und des Vanadiums, gedenke ich, demnächst berichten zu können.

Manganboride.

(Nach Versuchen von K. Fetzer.)

Unseren früheren Angaben¹⁾ haben wir das Folgende hinzuzufügen:

 MnB_2 .

Durch wiederholte Behandlung des einmal gereinigten Borids — dargestellt durch Einwirkung²⁾ von feuerflüssigem Manganmetall auf amorphes Bor — mit Chlor bei mäßiger Rotglut, gelingt es, ein ziemlich einheitliches Präparat zu gewinnen, das nur noch sehr geringe Mengen des zweiten Borids MnB enthält. Die Analyse erfolgte in der kürzlich³⁾ beim Chromborid angegebenen Weise durch Aufschließen mit Natriumsuperoxyd im Silbertiegel und Bestimmung des Bors als Borsäure durch Titration. Der erhaltene Niederschlag von Manganoxydhydrat wurde in Salzsäure gelöst, mit Chlorammonium und etwas konzentrierter Phosphorsalzlösung versetzt, und der nach Zugabe von Ammoniak erhaltene Niederschlag in Manganpyrophosphat übergeführt.

0.184 g Sbst.: 0.339 g $Mn_2P_2O_7$ und 46 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH = 0.0506 g B. —
0.200 g Sbst.: 0.386 g $Mn_2P_2O_7$ und 49 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH = 0.0539 g B.

MnB_2 . Ber. Mn 71.5, B 28.5.

Gef. » 71.4, 71.3, » 27.7, 27.6.

Das bei der Einwirkung von verdünnten Säuren entstehende Gas ist nicht, wie wir früher vermuteten, Borwasserstoff, sondern im wesentlichen borsäurehaltiger Wasserstoff, welcher zwar mit grünlich gesäumter Flamme brennt und mit Silbernitrat getränktes Fließpapier schwarz färbt, aber kaum nachweisbare Spuren von Bor an Kalilauge abgibt.

Das rohe, kompakte Manganborid ist stark ferromagnetisch, ebenso das gereinigte krystallinische Pulver; indessen ist diese Eigenschaft auf die Anwesenheit von geringen Mengen des Borids MnB zurückzuführen, denn die Permeabilität des völlig von dem stark magneti-

¹⁾ Vergl. diese Berichte **38**, 1228 ff. [1905].

²⁾ Binet du Jassonneix (vergl. Bull. Soc. Chim. [3] **35**, 105 [1906]) gibt an, daß die Reduktion von Manganoxiden durch Aluminium in Gegenwart von Bor oder Borsäure komplexe Schmelzen liefert, welche u. a. Aluminiumborid, AlB_2 , enthalten sollen. Diese Behauptung kann sich wohl nur auf ein Gemenge von Manganoxyd, Aluminium und Bor beziehen; läßt man aber entsprechend unseren früheren Angaben das aus unverändertem Manganthermit entstehende Manganmetall unter Luftabschluß auf Bor einwirken, so entstehen natürlich ebensowenig Aluminiumverbindungen, wie bei der Darstellung von Manganmetall nach dem Goldschmidt-Verfahren.

³⁾ E. Wedekind und K. Fetzer, diese Berichte **40**, 297 [1907].

schen MnB befreien¹⁾ Borids MnB_2 soll nach Binet du Jassonneix²⁾ nahezu = 1 sein.

MnB .

Dieses Borid, welches der Träger des Ferromagnetismus in allen Kombinationen der an sich unmagnetischen Elemente Bor und Mangan ist, entsteht sowohl durch Reduktion der Manganoxyde mit Bor im elektrischen Ofen, als auch direkt aus den Elementen bei den Temperaturen des Lichtbogens. Namentlich mit Hilfe der ersten Methode ist es kaum möglich ein Präparat zu erhalten, welches völlig frei von dem anderen Borid MnB_2 ist. Die Borbestimmung ergab in diesem Falle folgendes Resultat:

0.152 g Sbst.: 24 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH = 0.0264 g B.

MnB . Ber. B 16.7. Gef. B 17.3.

Bei der Darstellung aus den Elementen im elektrischen Ofen blieb bei Anwendung der uns bisher zur Verfügung stehenden Stromstärken (100—110 Amp.) stets etwas Manganmetall unverändert, das auch durch wiederholte Behandlung mit Chlor bei Dunkelrotglut nicht völlig entfernt werden konnte.

0.156 g Sbst.: 23 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH = 0.0253 g B.

MnB . Ber. B 16.7. Gef. B 16.2.

Neuerdings habe ich in Gemeinschaft mit Th. Veit gefunden, daß die Bildungstemperatur des Manganborides nicht so hoch liegt, als wir zunächst annahmen; der elektrische Ofen ist durchaus entbehrlich, denn wenn man ein inniges Gemenge der Komponenten (im Atomverhältnis 1:1) im Knallgasgebläse auf volle Weißglut erhitzt — als Gefäße dienen einseitig geschlossene Magnesiumröhren —, so erhält man eine zusammenhängende, fein poröse, spröde und harte Masse, welche alle Eigenschaften des Manganborides MnB zeigt und vor allen Dingen stark magnetisch ist. Dieser Versuch eignet sich als Vorlesungsexperiment; man zeigt zunächst das unmagnetische Gemenge der Komponenten, füllt dann drei Messerspitzen voll in ein Glühröhrchen aus Magnesia oder Zirkonoxyd, erhitzt 1—2 Minuten im Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse (Nürnberglicht-Brenner) und zeigt, nach dem Erkalten und Zerschlagen des Röhrchens, daß die Schmelze an den Magneten springt.

Die Herstellung von gleichmäßigen kompakten Stangen für magnetische Messungen hat gleichwohl große Schwierigkeiten bereitet; es

¹⁾ Binet du Jassonneix, Bull. Soc. Chim. [3] **35**, 102 [1906].

²⁾ Compt. rend. **142**, 1336 [1906].

sei hier nur erwähnt, daß in einem Falle¹⁾ ein kleiner Zylinder dadurch gewonnen werden konnte, daß ein mit pulverförmigem Borid gefülltes Röhrchen aus Ton aluminothermisch geheizt wurde. Neuerdings konnten wir in dünnwandigen und sehr widerstandsfähigen Zirkonröhren²⁾ Boridstangen von 3.5 cm Länge und 3.5 mm Dicke herstellen. Alle diese kompakten Stücke zeigen einen relativ starken remanenten Magnetismus und stellen sich — an einem Coconfaden aufgehängt — in die Richtung des magnetischen Meridians ein (dasselbe ist übrigens auch mit Glasröhren der Fall, die mit gepreßtem Boridpulver gefüllt sind und in einer Drahtspule magnetisiert waren). Hervorzuheben ist, daß das kompakte Material den elektrischen Strom leitet, während das pulverförmige Borid — auch im stark gepreßten Zustande — praktisch isoliert.

Ein ungefährer Vergleich des remanenten Magnetismus des rohen kompakten Manganborides und des Stahls ergibt sich aus folgenden Beobachtungen: Zwei gleich große Stücke der beiden Stoffe wurden in einer Drahtspule mittels eines Stroms von 3—3.5 Amp. (ca. 200 C. G. S.) während einiger Minuten magnetisiert und darauf am Spiegelmagnetometer verglichen.

- | | | |
|----------------|--------------|--|
| 1. Manganborid | . 10 | Skalenteile (nach rechts bzw. links von der Ruhelage). |
| Stahl | 60 | » |
| 2. Manganborid | . 15 | » (in kürzerer Entfernung als bei 1.). |
| Stahl | 89 | » |

Diese Werte hatten sich am nächsten Morgen etwas verringert, blieben dann aber konstant (die Beobachtungen wurden 3 Tage lang fortgesetzt). Die Entmagnetisierung des permanent magnetischen Manganborides erfolgt in einer Wechselstromspule während weniger Minuten.

Manganantimonid, MnSb.

(Nach Versuchen von K. Fetzer.)

30 g zerstoßenes Antimonmetall wurden in einem hessischen Tiegel mit 87 g Manganthermit überschichtet, worauf letzterer in der üblichen Weise zur Zündung gebracht wurde. Nach dem Erkalten findet man unterhalb der Korundschicht einen glänzenden, krystallinischen Regulus, welcher gepulvert und zunächst mit verdünnter Salzsäure behandelt wird, um das ungebundene Mangan zu entfernen.

¹⁾ Bei allen anderen Versuchen verschwand das Gefäßmaterial in der feuerflüssigen Masse.

²⁾ Dieselben wurden nach meinen Angaben von der Allgemeinen Elektrizitäts-Ges.-Berlin hergestellt; für die Überlassung von Zirkongefäßen bin ich der Gesellschaft zu Dank verpflichtet.

Darauf wurde das Produkt im Chlorstrom vorsichtig erwärmt, um freies Antimon zu beseitigen. Da zufolge einer orientierenden Analyse die Substanz noch immer nicht ganz einheitlich war, so wurde dieselbe wiederholt mit trockenem Brom behandelt. Nach dem Auswaschen und Trocknen erhält man schließlich ein homogenes, schwarzes, krystallinisches Pulver, welches gegen Säuren — namentlich in der Kälte — relativ beständig ist, von warmem Königswasser indessen angegriffen und schließlich gelöst wird.

Für die Analyse wurde die so erhaltene Lösung wiederholt mit Salzsäure eingedampft, mit Wasser aufgenommen und die überschüssige Säure nötigenfalls mit Soda abgedampft, worauf Schwefelwasserstoff bis zur völligen Fällung eingeleitet, mit Kohlensäure der Schwefelwasserstoff verjagt und filtriert wurde. Der Niederschlag wurde in warmem Schwefelammonium gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und der Niederschlag nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffs durch einen Kohlensäurestrom im Gooch-Tiegel filtriert, bei 105° getrocknet und gewogen. Darauf wurde ein aliquoter Teil des Antimonpentasulfides im Porzellanschiffchen im Kohlensäurestrom bis zum Schmelzen des Antimontrisulfides erhitzt und letzteres gewogen. In dem ersten Filtrat vom Antimonsulfid wurde das Mangan als Pyrophosphat bestimmt.

0.218 g Sbst.: 0.208 g Sb_2S_3 , 0.174 g $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.264 g Sbst.: 0.252 g Sb_2S_3 , 0.212 g $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

MnSb. Ber. Mn 31.5, Sb 68.5.

Gel. » 30.9, 31.1, » 68.1, 68.15.

Das Manganantimonid hat bei 17° das spez. Gew. 5.6 und ist beständiger als das früher beschriebene Manganborid: es ist in reinem Zustande sehr stark ferromagnetisch, in kompakter Form sogar stärker als das Borid. Verunreinigungen, wie sie selbst noch das mit Salzsäure gereinigte Präparat enthält, setzen die magnetischen Eigenschaften sehr stark herab. Das Manganantimonid, welches auch direkt durch Erhitzen einer Mischung von Manganmetall (1 Atom) und Antimon (1 Atom) gewonnen werden kann, läßt sich wegen seines hohen Schmelzpunktes nur schwierig in den kompakten Zustand bzw. in Stangenform bringen; am besten gelang dies noch in Magnesia- und Quarzröhren. Immerhin liegt der Schmelzpunkt des Antimonides wesentlich niedriger, als derjenige des Borids; er ist auch nicht so hart. Manganantimonid, nimmt in der Magnetisierungsspirale oder beim Bestreichen mit einem Magneten Pole an: der remanente Magnetismus ist ziemlich konstant; kompakte Stücke sind Leiter des elektrischen Stromes, während das gepreßte Pulver einen sehr großen Widerstand hat.

Manganphosphide (nach Versuchen von Theo Veit).

1. Mn_3P_2 .

Manganochlorid und weißer Phosphor wurden in einem Verbrennungsrohr im Wasserstoffstrom auf Rotglut derart erhitzt, daß das Gas zunächst über den in einem besonderen Schiffchen befindlichen Phosphor strich. Nach etwa $\frac{3}{4}$ -stündigem Erhitzen ließ man im Wasserstoffstrom erkalten: in dem zweiten Schiffchen fand sich ein Gemenge von Manganchlorür und metallisch aussehenden Nadeln vor, welche durch Waschen mit kaltem Wasser, sowie durch Digerieren mit verdünnter Salzsäure gereinigt wurden. Nach dem Trocknen erhält man ein dunkelgraues, krystallinisches Pulver, welches von Salzsäure nicht merklich angegriffen, von warmer Salpetersäure, sowie von Königswasser ziemlich leicht gelöst wird. Dieses Phosphid ist gegen Wasser — auch beim Kochen — sehr beständig. Das von Granger auf gleiche Weise dargestellte Phosphid soll von Salpetersäure nicht angegriffen werden. Die Ausbeute ist minimal.

Für die Analyse wurde die Substanz entweder in Königswasser oder in Salpetersäure gelöst, das Mangan nach erfolgter Reduktion mit schwelliger Säure mit Ammoniumcarbonat gefällt und im Filtrat der Phosphor als Magnesiumammoniumphosphat niedergeschlagen.

0.1850 g Sbst. ¹⁾: 0.2093 g Mn_3O_4 , 0.1214 g MgP_2O_7 . — 0.1472 g Sbst. ¹⁾: 0.0990 g MgP_2O_7 .

Mn_3P_2 . Ber. ²⁾ Mn 81.60, P 18.40.

Gef. » 81.52, » 18.27, 18.75.

Das Manganphosphid Mn_3P_2 ist ziemlich stark ferromagnetisch: die Partikelchen springen an den Magneten bei Annäherung desselben auf eine Entfernung von ca. $\frac{1}{2}$ cm.

2. Mn_3P_2 .

5.5 g gepulvertes Manganmetall (1 Atom) wurden mit 3.3 g rotem Phosphor (etwas mehr als 1 Atom) innig gemengt und in einem Rosenschen Tiegel im Wasserstoffstrom langsam erhitzt, schließlich kurze Zeit mit dem Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse. Die erhaltene Schmelze wurde nach dem Erkalten zertrümmert und in einseitig geschlossene Magnesiarröhren eingestampft, welche dann im Knallgasgebläse ca. 2 Minuten auf volle Weißglut erhitzt wurden. Die Analyse dieses Produktes ergab 57.53 % Mangan. In einem weiteren Versuche platzte das Magnesiarröhr an einer Stelle, wobei Phosphordämpfe entwichen; das Loch schloß sich wieder und nach dem Erkalten fand man in

¹⁾ Nach Abzug eines kleinen unlöslichen Rückstandes.

²⁾ Für ein Phosphid Mn_3P_2 berechnen sich 72.69 % Mn und 27.31 % P.

dem gebildeten Hohlraum ein Konglomerat von prächtigen, metallisch glänzenden Nadeln, welche ohne weiteres analysiert wurden¹⁾.

0.1908 g Sbst.: 0.2077 g MnS, 0.210 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.1184 g Sbst.: 0.1351 g MnS, 0.1131 g $Mg_2P_2O_7$.

Mn_3P_2 . Ber. Mn 72.69, P 27.31.

Gef. » 73.33, 73.61, » 26.67, 26.59.

Das Manganphosphid Mn_3P_2 wird von warmer konzentrierter Salpetersäure gelöst und ist im übrigen gegen verdünnte Säuren relativ beständig; von Chlor wird es bei gelindem Erhitzen unter Auftreten einer bläulichen Flamme zerlegt (farbloser Rückstand und Sublimat), von Sauerstoff bei gelinder Rotglut langsam oxydiert unter Bildung eines braunen Pulvers. Ammoniakgas verursacht auch beim Erhitzen keine andere Veränderung, als eine oberflächliche Dunkelfärbung.

Das Manganphosphid Mn_3P_2 ist ziemlich stark ferromagnetisch: Partikelchen von annähernd derselben Größe, wie bei dem oben beschriebenen Phosphid Mn_5P_2 , springen an den Magneten bei Annäherung desselben auf eine Entfernung von 0.3—0.4 cm. Es gelang nach vieler Mühe, kompakte Stangen in einer Röhre aus Zirkonoxyd zu erschmelzen, die eine Länge von ca. 5.5 cm hatten und für magnetische Messungen dienen sollen. Diese Stangen wurden durch Bestreichen mit einem kräftigen Magneten magnetisiert; der remanente Magnetismus erwies sich indessen als sehr schwach. Das kompakte Phosphid ist ist ein guter Leiter des elektrischen Stroms.

Das spez. Gewicht des Manganphosphids Mn_3P_2 beträgt bei 18° 5.12.

Auch auf aluminothermischem Wege, d. h. durch Einwirkung von feuerflüssigem Mangan auf roten Phosphor (bei Abschluß von Luft unter einer Sanddecke), erhält man ein Phosphid, welches aber gegen Wasser und verdünnte Säuren sehr empfindlich ist und keine einheitliche Verbindung darstellt. Das Produkt ist indessen krystallinisch und schwach ferromagnetisch.

Den HHrn. Prof. F. Paschen und Dr. R. Gans spreche ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus für freundliche Ratschläge und Hilfe gelegentlich der Ausführung der oben mitgeteilten magnetischen Messungen.

Tübingen im März 1907.

¹⁾ Aus der salpetersauren Lösung wurde die Salpetersäure durch wiederholtes Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure verjagt, das Mangan nach Zugabe von etwas Quecksilberchlorid mit Schwefelammonium gefällt, der Niederschlag geröstet und mit Schwefel im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Im Filtrat von Mangansulfür wurde der Phosphor als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen