

589. E. Wedekind und Th. Veit: Über ferromagnetische Stickstoffverbindungen des Mangans.¹⁾

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1908.)

Die bisher untersuchten ferromagnetischen Verbindungen des Mangans mit Metalloiden enthalten neben dem Metall lediglich nicht gasförmige Elemente, wie Bor²⁾, Antimon³⁾, Phosphor⁴⁾, Schwefel⁵⁾, Tellur⁵⁾ usw. Es war daher von besonderem Interesse, festzustellen, ob auch gasförmige Elemente befähigt sind, mit dem Mangan ferromagnetische Verbindungen zu geben. Wir haben uns in erster Linie mit den Stickstoffverbindungen, den Nitriden, befaßt. Bekannt sind bisher schon zwei Nitride des Mangans Mn_3N_2 und Mn_5N_2 ; Prelinger⁶⁾ stellte sie bei den Temperaturen des Verbrennungsofens dar und zwar ersteres durch Erhitzen von Mangan oder Mangan-amalgam im Ammoniakstrom, letzteres durch Glühen im Stickstoffstrom. Haber und van Oordt⁷⁾ erklärten später trotz der übereinstimmenden Analysenresultate Prelingers das Nitrid Mn_5N_2 als ein Gemisch von Mn_3N_2 mit Manganoxyden. Wir haben zunächst, ohne uns mit der Frage der Einheitlichkeit des als Verbindung Mn_5N_2 an-

¹⁾ Magnetochemische Untersuchungen, 2. Mitteilung; 1. Mitteilung s. diese Berichte **40**, 1259 ff. [1907].

²⁾ Vergl. Fr. Heusler, D. R. P. Nr. 144 584 und Ztschr. f. angewandte Chem. **1904**, I, 260 ff.; E. Wedekind, diese Berichte **38**, 1228 ff. [1905]; **40**, 1264, 3851 [1907] und Binet du Jassoneix, Compt. rend. de l'Acad. d. sciences **139**, 1209; Bull. Soc. Chim. (3) **35**, 102 [1906]; diese Berichte **40**, 3193 [1907].

³⁾ Vergl. Fr. Heusler, Schriften d. Ges. zur Beförderung d. Ges. Naturwissenschaften zu Marburg **13**, 256; E. Wedekind, diese Berichte **40**, 1266 [1907] und R. S. Williams, Ztschr. f. anorgan. Chem. **55**, 6 [1907].

⁴⁾ E. Wedekind und Th. Veit, diese Berichte **40**, 1268 [1907]; inzwischen haben auch Żemczużny und Efremow die Phosphide des Mangans untersucht (vgl. Ztschr. f. anorgan. Chem. **57**, 241 [1908]) und durch thermometrische Analyse die Verbindung Mn_5P_2 als das hauptsächlichste Manganphosphid erkannt, in welcher auch das Maximum der Magnetisierbarkeit erreicht wird. Diese Verbindung kann also als der Träger des Ferromagnetismus in den Manganphosphorverbindungen betrachtet werden. Wie sich aus dem Zusammenhang ergibt, ist den beiden russischen Forschern unsere oben zitierte Arbeit, in der wir auf rein chemischem Wege das ferromagnetische Phosphid Mn_5P_2 isolieren konnten, unbekannt geblieben.

⁵⁾ Unveröffentlichte Versuche von Th. Veit.

⁶⁾ Wiener Monatsh. **15**, 391 ff. [1894].

⁷⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **44**, 373 [1905].

gesprochenen Körpers zu befassen, die beiden Nitride nach Prelinger dargestellt und die Angaben dieses Forschers im wesentlichen bestätigt gefunden.

Die Untersuchung der beiden Nitride am Magneten — zunächst wurde ein gewöhnlicher Hufeisenmagnet verwandt — ergab Folgendes: Das Nitrid Mn_3N_2 , welches ein mattgraues Pulver bildet, wird vom Magneten nicht angezogen; das Nitrid Mn_5N_2 — dargestellt durch Glühen von Mn_3N_2 im Stickstoffstrom — erwies sich als schwach magnetisch (das Pulver bewegt sich zwar nicht bei Annäherung des Magneten, bleibt aber nach erfolgter Berührung an den engsten Polabständen hängen); ein anderes Präparat, das durch Erhitzen von gepulvertem Manganmetall im Stickstoffstrom bereitet war und im Unterschied zu dem erst genannten schwach bräunlich gefärbt war, verhielt sich ähnlich.

Auf Grund der Erfahrungen, die wir bei anderen ferromagnetischen Verbindungen gemacht haben, war es uns wahrscheinlich, daß bei Anwendung von höheren Temperaturen während der Darstellung der Nitride ein stärker magnetisches Produkt gewonnen werden könne. Diese Vermutung bestätigte sich insofern, als beim Erhitzen von Mangan im Ammoniakstrom auf die Temperaturen des Knallgasgebläses ein relativ stark magnetisches Präparat hergestellt werden konnte: dasselbe springt lebhaft an den Magneten bei Annäherung der Pole auf 1—2 cm, das körnige Material folgt einem Magneten, der unter einem Stückchen Papier hin und her bewegt wird. Die Analyse dieses Produktes führte zu der Formel Mn_7N_2 . Ohne dafür einstehen zu wollen, daß hier wirklich eine selbständige neue Verbindung von Mangan und Stickstoff vorliegt, läßt sich immerhin feststellen, daß die Magnetisierbarkeit der Mangan-Stickstoff-Kombinationen mit steigendem Mangan-gehalt zunimmt, entsprechend den Formeln der Verbindungen Mn_3N_2 , Mn_5N_2 und Mn_7N_2 . Mit Hilfe eines großen Elektromagneten¹⁾ kann man nämlich konstatieren, daß auch das Nitrid Mn_3N_2 deutlich magnetisch ist; die Unterschiede in der Magnetisierbarkeit der drei Kombinationen sind natürlich auch hier gut zu erkennen. Exakte Messungen der Permeabilität bzw. Suszeptibilität des Nitrides Mn_7N_2 ließen sich nicht anstellen, da es nicht möglich war, das Material in eine für solche Messungen nötige Form zu bringen; jedenfalls ist diese Mangan-Stickstoff-Verbindung nicht viel schwächer magnetisch als das früher untersuchte Manganborid. Von besonderem Interesse dürfte noch die Beobachtung sein, daß das Nitrid Mn_7N_2 auch einen beträchtlichen remanenten Magnetismus besitzt. Magnetisiert man einen

¹⁾ Die Beschreibung der Versuchsanordnung soll einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben.

Splitter des Nitrides kurze Zeit in einem kräftigen magnetischen Felde, so zeigt derselbe bei der Prüfung am Spiegel-Magnetometer deutlich Pole. Die Ablenkungen der Magnetnadel betragen bei einer Entfernung von 3 cm mehrere Skalenteile.

Nach diesem Ergebnis lag die Frage nahe, ob auch andere gasförmige Elemente mit dem Mangan magnetische Verbindungen bilden, namentlich unter Anwendung von besonders hohen Temperaturen. Zu dem Zweck wurde das Verhalten des Mangans gegen Wasserstoff untersucht: ein Manganhydrid scheint bisher nicht bekannt zu sein. Es wurde daher folgender Versuch ausgeführt: Gepulvertes Manganmetall wurde in einem Tiegel aus Zirkonoxyd unter Zuführung von getrocknetem Wasserstoff über dem Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse (mit Hilfe des Nürnberg-Lichtbrenners) während 5—10 Minuten erhitzt. Die geschmolzene Masse erwies sich als schwach magnetisch; die Stückchen des zertrümmerten Regulus wurden dann wiederholt ausgelesen. Um etwa gebundenen Wasserstoff nachzuweisen, haben wir die ausgelesene Substanz unter Vorschaltung eines gewogenen Chlorcalciumrohres im Sauerstoffstrom erhitzt: das Chlorcalciumrohr zeigte nur eine ganz minimale Gewichtszunahme. Der Inhalt des Schiffchens war schwarz glänzend geworden und erwies sich — was besonders merkwürdig ist — als stärker magnetisch als das nur mit Wasserstoff behandelte Metall¹⁾. Oxydiert man Manganpulver direkt im Sauerstoffstrom bei den Temperaturen des Verbrennungsofens — also ohne Vorbehandlung mit Wasserstoff —, so zeigt das so erhaltene Oxyd — am gewöhnlichen Hufeisenmagneten — keinen merklichen Magnetismus, wohl aber nach dem Erhitzen über dem Knallgasgebläse.

Manganitride Mn_3N_2 und Mn_5N_2 .

Fein gepulvertes Mangan wurde im Porzellanschiffchen in einem einseitig verengten Verbrennungsrohr im Ammoniakgasstrom bis zur Rotglut erhitzt, nachdem vorher die Luft aus dem Rohr vertrieben worden war. Die Masse im Schiffchen wurde schwarzgrau, sinterte etwas zusammen und streckte sich. Das Produkt erwies sich nur als ganz schwach magnetisch und zeigte im übrigen die von Prelinger angegebenen Eigenschaften. Die ausgeführten Stickstoffbestimmungen stimmten mit den Resultaten von Prelinger sehr gut überein. In konzentrierter Salzsäure wird das Nitrid nur im Kontakt mit Platin

¹⁾ Bei einem weiteren Versuch, Wasserstoff bei hoher Temperatur auf Mangan einwirken zu lassen, entstanden — wahrscheinlich infolge zu geringer Wasserstoffzufuhr — prächtige smaragdgrüne Krystalle, die einer orientierenden Analyse zufolge aus krystallisiertem Manganoxydul bestanden; auch dieses Präparat war schwach magnetisch.

gelöst. Von Salpeter- und Schwefelsäure, sowie von Alkalien wird es nur träge angegriffen.

Das durch Erhitzen von Mangan im Stickstoffstrom gewonnene Nitrid — nach Prelinger Mn_3N_2 — hatte sich ebenfalls gestreckt; es war meistens an der Oberfläche — wahrscheinlich durch einen geringen Oxydgehalt — bräunlich gefärbt. Das Verhalten dieses Nitrides gegen Säuren und Alkalien entsprach Prelingers Angaben.

Mangannitrid Mn_7N_2 .

Der Versuch, Ammoniakgas auf Mangan einwirken zu lassen, wurde bei der Temperatur des Knallgasgebläses wiederholt und zwar in der Weise, daß das gepulverte Mangan in einem Zirkontiegel¹⁾ nach Art der Rosaschen, unter Zuleitung von Ammoniakgas erhitzt wurde. Nach dem Erkalten in Ammoniakstrom fand sich im Tiegel ein geschmolzener Manganregulus, der an seiner oberen Seite mit einer dicken grauen Krystallkruste überzogen war. Diese Krustensubstanz erwies sich als kräftig magnetisch, während der übrige Teil des Regulus unmagnetisch war. So gut es ging, wurde das magnetische Produkt vom Mangan getrennt, wiederholt magnetisch ausgelesen und schließlich nochmals über dem Knallgasgebläse im Ammoniakstrom erhitzt. Die so behandelte Substanz hatte ein durchaus einheitliches Äußeres. Von Säuren und Alkalien wurde sie leicht angegriffen, also ganz im Gegensatz zu dem auf gleiche Weise, aber nur bei niedrigerer Temperatur gewonnenen Nitrid Mn_3N_2 .

Für die Bestimmung des Manganhaltes wurde die Substanz in Salzsäure gelöst und das Mangan daraus als Mangan-ammonium-phosphat gefällt.

Zur Stickstoffbestimmung wurde die Substanz in Salzsäure gelöst, wodurch der freiwerdende Stickstoff in Ammoniak übergeführt wird. Die Lösung wurde hierauf mit konzentrierter Kalilauge in großem Überschuß versetzt, erhitzt und das entweichende Ammoniak in einer Vorlage mit Normalsalzsäure aufgefangen. Die überschüssige Salzsäure wurde mit Normalkalilauge zurücktitriert.

0.1999 g Sbst.: 0.4787 g $Mn_2P_2O_7$. — 0.2213 g Sbst.: 0.5326 g $Mn_2P_2O_7$. — 0.3254 g Sbst.: 1.58 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 0.0219 g N.

Mn_7N_2 . Ber. Mn 93.20, N 6.80.
Gef. » 93.22, 92.76, » 6.82.

Um festzustellen, in welchem Temperaturgebiet die Bildung der stark magnetischen Verbindung einsetzt, haben wir einen Versuch in einem

¹⁾ Diese Tiegel werden von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft in Berlin hergestellt und haben sich bei Versuchen mit hohen Temperaturen außerordentlich bewährt; ein Tiegel kann meistens zu mehreren Versuchen benutzt werden.

elektrischen Widerstandsofen mit eingesetztem Thermolement angestellt: es ergab sich, daß Mangan und Ammoniak schon gegen 1200° ein ziemlich stark magnetisches Reaktionsprodukt liefern.

Die Einwirkung des elementaren Stickstoffes auf Mangan bei der Temperatur der Knallgasflamme ergab ebenfalls einen Krustenüberzug über den im Tiegel befindlichen Manganregulus, doch war diese Substanz nur schwach magnetisch und zeigte im übrigen die Eigenschaften des Nitrides Mn_5N_2 .

Schließlich sei erwähnt, daß ein nach Schrötter¹⁾ dargestelltes Chromnitrid CrN am Hufeisenmagneten keine merklichen magnetischen Eigenschaften zeigte; dagegen wurde dieser Chromstickstoff von dem großen Elektromagneten — schon bei Verwendung von Strömen von 2—2.5 Amp. — deutlich angezogen²⁾.

Tübingen, Anfang Oktober 1908.

Nachschrift.

Nach Abschluß dieser Mitteilung ersehe ich aus einem Referat im Chemischen Zentralblatt (1908, II, 484), daß J. Shukow kürzlich ebenfalls eine Arbeit »über Stickstoffmetalle und ihre magnetischen Eigenschaften« publiziert hat (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 40, 457 ff.). Ich bemerke hierzu, daß die oben beschriebenen Versuche bereits im Sommersemester 1906 abgeschlossen waren (vergl. Sitzungsbericht der Tübinger chemischen Gesellschaft vom 27. Juli 1906, Chem.-Ztg. 1906, Nr. 63, S. 770.) Shukow faßt die Nitride des Titans, Chroms und Mangans als Absorptionsverbindungen auf. Wedekind.

¹⁾ Ann. d. Chem. 109, 83.

²⁾ Daß Chromverbindungen magnetische Eigenschaften besitzen können, haben zuerst Wöhler und Geuther an dem Chromoxyd Cr_2O_3 gezeigt; auch das Chromborid (vergl. Wedekind und Fetzer, diese Berichte 40, 301 [1907]) ist schwach ferromagnetisch. Dem Chromnitrid schließt sich endlich das Chromsulfürsulfid Cr_3S_4 an; beide sind etwa so magnetisch, wie das Mangannitrid Mn_5N_2 , Mangansulfür, Eisenoxyd, Nickeloxyd usw.