

345. E. Wedekind und Th. Veit: Über einige weitere ferromagnetische Verbindungen des Mangans¹⁾.

(Eingegangen am 14. August 1911.)

Daß das Mangan, obwohl es selbst nur sehr schwach magnetisch ist, besondere Tendenz hat, z. T. ziemlich stark ferromagnetische Verbindungen zu bilden, ist durch frühere Untersuchungen verschiedener Forscher bekannt. In unserer letzten Mitteilung²⁾ berichteten wir über Messungen der Permeabilität des Phosphides, der beiden Antimonide $MnSb$ und Mn_2Sb , sowie des Borides MnB . Das Antimonid $MnSb$ erwies sich dabei als am stärksten temporär magnetisch, es ist fünfmal stärker magnetisch als das Phosphid und etwa $10^{1/2}$ -mal schwächer magnetisch als Gußeisen. Die schwächer temporär magnetischen Verbindungen (MnB und Mn_2Sb) besitzen eine ziemlich erhebliche Remanenz und eine Koerzitivkraft, welche nicht nur bedeutend größer ist, als diejenige der magnetisch-weichen Eisensorten, sondern sogar Gußeisen und Wolframmagnetstahl in dieser Beziehung übertrifft. Die Stickstoffverbindungen des Mangans konnten bisher nicht quantitativ untersucht werden, da es nicht möglich war, das Material in eine für solche Messungen erforderliche Form zu bringen; es ließ sich nur feststellen, daß die Magnetisierbarkeit der Mangan-Stickstoff-Kombinationen mit steigendem Mangangehalt zunimmt, entsprechend den Formeln der Verbindungen Mn_3N_2 , Mn_5N_2 und Mn_7N_2 ³⁾.

Da die Magnetisierbarkeit der einfachen Manganverbindungen sowohl von der Natur der zweiten Komponente, als auch von der stöchiometrischen Zusammensetzung abhängt, so haben wir einige weitere Manganverbindungen qualitativ auf ihre Magnetisierbarkeit hin untersucht. Diese Verbindungen, die z. T. noch nicht bekannt sind bzw. soweit sie schon beschrieben sind, auf andere Weise dargestellt wurden, sind die folgenden: Manganwismutid $MnBi$, Manganselenid $MnSe$, Mangantellurid $MnTe$, Manganarsenide $MnAs$ bzw. $MnAs_2$, Mangansilicid Mn_2Si und Mangansulfür.

Von besonderem Interesse war das Wismutid, da das Wismut das am stärksten diamagnetische Element ist; es erwies sich als ziemlich stark ferromagnetisch. Die typisch diamagnetischen Elemente Bor, Phosphor, Antimon und Wismuth bilden also mit dem Mangan ausgesprochen ferromagnetische Verbindungen. Die Fähigkeit des

¹⁾ Magnetochemische Untersuchungen, 4. Mitteilung; die früheren Mitteilungen s. B. 40, 1259 ff. [1907]; 41, 3769 ff. [1908] und Ph. Ch. 66, 614 [1909].

²⁾ Ph. Ch. 66, 614 [1909].

³⁾ Vergl. B. 41, 3769 ff. [1908].

Mangans, die diamagnetischen Metalle in paramagnetische Stoffe umzuwandeln, ist merkwürdigerweise so groß, daß schon ein geringer Mangangehalt genügt, um ein deutlich magnetisches Wismut bezw. Antimon zu erhalten; Wismut bezw. Antimon, das nur $\frac{1}{4}$ % Mangan enthält, wird bereits von einem kräftigen Hufeisenmagneten angezogen.

Das Wismutid $MnBi$, auf welches die Magnetisierbarkeit manganhaltigen Wismuts zurückzuführen ist, konnte leider ebenso wenig wie die übrigen, weiter unten zu beschreibenden Manganverbindungen in eine für Messungen geeignete Form gebracht werden.

Das Selenid und das bisher nicht beschriebene Tellurid $MnTe$ erwiesen sich nur als schwach magnetisch. Auch das Mangansulfür, das wie verschiedene, hierher gehörende Verbindungen auf aluminothermischem Wege hergestellt wurde, war nur schwach magnetisierbar, wurde aber beim Erhitzen an der Luft deutlich magnetisch. Ein Vergleich mit dem Alabandin, mit dem das synthetische Sulfür die größte Ähnlichkeit hatte, ergab ein ganz analoges Verhalten des natürlichen Schwefelmangans.

Veränderungen der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen an der Luft wurden auch sonst beobachtet; das auf aluminothermischem Wege gewonnene Arsenid, welches ungefähr der Formel $MnAs$ entspricht, ist an sich kaum magnetisch, wird aber beim Erhitzen magnetisierbar. Vor dem Gebläse beobachtet man zugleich, daß Arsen fortgeht. Um bei möglichst hohen Temperaturen zu einem beständigen Arsenid zu gelangen, haben wir die oben genannte Verbindung kurze Zeit im elektrischen Lichtbogenofen erhitzt; es resultierte ein Arsenid, welches der Formel Mn_2As entsprach und deutlich magnetisch war. Bei längerem Erhitzen an der Luft tritt offenbar gleichzeitig Oxydation ein; ob hierbei etwas Arseniat gebildet wird, muß dahingestellt bleiben. Wir konstatierten bei dieser Gelegenheit, daß die Arseniate ziemlich stark ferromagnetisch sind, etwa von der Größenordnung der Magnetisierbarkeit des Ferrosulfates. Das auf aluminothermischem Wege dargestellte Mangansilicid Mn_2Si erwies sich als praktisch unmagnetisch, während das Carbide erhebliche Magnetisierbarkeit zeigt.

Irgendwelche Regelmäßigkeiten in Bezug auf die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit von der Natur der zweiten Komponente bezw. von der stöchiometrischen Zusammensetzung haben sich also nicht ergeben; bemerkenswert bleibt nur die eigenartige Wirkung der stark diamagnetischen Elemente und die Tatsache, daß die Manganverbindungen mit dreiwertigen Elementen vom Typus $Mn:R$ besonders stark magnetisch sind; in denselben kann man das Mangan wohl als dreiwertig annehmen.

Experimentelles.

Manganwismutid, MnBi.

In einem glatten hessischen Tiegel, der nach unten ziemlich spitz zulief, wurden 88 g Manganthermit und 41.6 g Wismut fest eingestampft und zwar so, daß $\frac{3}{4}$ des Thermits mit dem feingepulverten Wismut gemischt und der Rest des Thermits darauf gegeben wurde. Auf die obere Schicht brachte man dann, leicht vermengt damit, einige Gramm Entzündungsgemisch (Magnesiumpulver und Bariumsuperoxyd). Der Verlauf der Reaktion war ein äußerst heftiger. Nach dem Erkalten wurde der Tiegel zerschlagen, und es zeigte sich unter der Korundschlacke ein tellerartiger Regulus, welcher nach Glanz und Bruch in der Hauptsache Mangan zu sein schien. Zwischen Regulus und Tiegelboden hatte sich ein Hohlraum gebildet und in diesen hineinwachsend hatte sich auf dem Boden eine krystallinische Substanz mit prächtigen Anlauffarben abgesetzt. Es machte den Eindruck, als ob diese Masse aus dem Manganregulus heraus krystallisiert sei. Die Krystalle, vorwiegend Oktaeder und achtkantige Säulen mit abgestumpften Kanten, waren kräftig magnetisch. Der Regulus selbst war unmagnetisch. Zerstoßen und in konzentrierter Salzsäure gelöst, hinterließ er einen magnetischen Rückstand von denselben physikalischen Eigenschaften wie die Bodenkrystalle; fein zerrieben, zersetzten sich dieselben mit warmem Wasser leicht unter Bildung eines schwarzen, schwammigen Rückstandes. Gegen Säuren sind sie mit Ausnahme von konzentrierter Salzsäure, die langsam einwirkt, sehr empfindlich. Mit Chlor erfolgt schon bei ganz gelindem Erwärmen rasch Zersetzung. Zur Reinigung wurde die Substanz kurze Zeit mit konzentrierter Salzsäure behandelt, mit Eiswasser an der Saugpumpe rasch ausgewaschen, mit Alkohol und schließlich mit Äther nachgespült. Das so gereinigte Produkt wurde für die Analyse in Salpetersäure gelöst, wobei ein minimaler Rückstand zurückblieb, der wahrscheinlich von den Tiegelwandungen herrührte. Die salpetersäurehaltige Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure in einer Porzellanschale wiederholt abgeraucht und dann in einem Becherglas stark mit Wasser verdünnt, wobei Wismutoxychlorid ausfiel, welches im Gooch-Tiegel sorgfältig ausgewaschen, bei 120° getrocknet und sodann gewogen wurde.

Das Filtrat wurde mit etwas schwefliger Säure und Schwefelsäure eingedampft und als Manganosulfat bestimmt.

0.5838 g Sbst.: 0.5810 g BiOCl, 0.3366 g MnSO₄. — 0.6310 g Sbst.: 0.6236 g BiOCl, 0.3557 g MnSO₄.

MnBi. Ber. Mn 20.87, Bi 79.13.

Gef. » 20.10, 20.53, » 79.81, 79.26.

Es wurde dann versucht, dieses Manganwismutid direkt herzustellen; zu diesem Zweck wurden die fein zerriebenen Komponenten im Atomverhältnis 1:1 gut gemischt und im Rose-Tiegel im Wasserstoffstrom über einer Leuchtgas-Sauerstoff-Flamme geglüht. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom zeigte sich im Tiegel auf der geschmolzenen Masse eine ganz schwach angelaufene Schicht, die sich als unmagnetisch und als fast reines Mangan erwies. Unter derselben hatte sich ein Hohlraum gebildet, auf dessen Boden sich eine Kruste prächtig glänzender Krystalle abgesetzt hatte. Der untere Teil des geschmolzenen Regulus bestand aus Wismut. Die erhaltenen Krystalle zeigten unter dem Mikroskop dieselben Formen, wie die bereits oben beschriebenen des Manganwismutides und waren auch wie diese stark magnetisch. Infolge der verschiedenen spezifischen Gewichte (Wismut 9.8, Mangan 7.4), vor allem aber infolge des niedrigen Schmelzpunktes des Wismuts, fiel dieses auf den Boden, während das leichtere und schwer schmelzbare Mangan sich oben ansammelte. Als schließlich die für die Bildung der Verbindung erforderliche Temperatur erreicht wurde, konnte die Vereinigung nur an der kleinen Berührungsfläche vor sich gehen.

Ein Versuch mit kleinen Mengen, bei welchem das grob zerstoßene Wismut in die Mitte des Manganthermits gelagert wurde, ergab einen Regulus, der im oberen Teil fast nur aus Mangan und im scharf abgegrenzten unteren Teil vorwiegend aus Wismut zu bestehen schien. Dieser untere Teil war deutlich magnetisch. Krystalle waren aber nicht vorhanden. Von der oberen Schicht des unteren Teils ergab die Analyse mit 1.0637 g Sbst.: 1.3060 g BiOCl , entsprechend 98.40 % Bi und 0.0320 g $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 1.16 % Mn. Die dem Tiegelboden am nächsten liegende Probe des unteren Teils war ebenfalls deutlich magnetisch und ergab mit 1.0653 g Sbst. 1.3161 g BiOCl , entsprechend 99.21 % Bi, und 0.0070 g $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0.25 % Mn. Durch die ungenügende Mischung des Wismuts mit dem Thermit scheint also ersteres infolge seines hohen spezifischen Gewichtes rasch zu Boden gesunken und keine wesentliche Verbindung eingegangen zu sein. Da das Produkt aber trotz des geringen Mangangehaltes magnetisch war, so wurden, um alle Zweifel auszuschließen, 99 % Wismut und 1 % Mangan innig gemischt und im Rose-Tiegel, wie oben geschildert, erhitzt. Die gleichmäßig geschmolzene Masse war auch deutlich magnetisch, ebenso ein Produkt, das aus $99\frac{3}{4}$ % Wismut und nur $\frac{1}{4}$ % Mangan auf dieselbe Weise zusammengeschmolzen wurde.

Antimon, welches in ähnlicher Weise mit geringen Mengen Mangan versetzt wurde, verhielt sich durchaus analog.

Manganselenid, MnSe.

Ein Manganselenid von der Formel MnSe stellte Fonzes-Diacon¹⁾ durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Manganochlorid bei Rotglut und durch Reduktion von Manganseleniat mit Kohle im elektrischen Ofen dar.

Dieses Selenid kann auch aus den Bestandteilen direkt hergestellt werden. In einem kurzen Bombenrohr wurden 2.1 g Mangan und 3 g Selen gut gemischt; um Oxydation zu verhüten, wurde die Luft durch Wasserstoff verdrängt und schließlich evakuiert. Beim Erhitzen über dem Bunsen-Brenner ging langsames Glühen durch die Masse, welches ohne weitere Wärmezufuhr die ganze Substanz durchlief. Um etwa unverbunden gebliebenes Selen zu vertreiben, haben wir nach Beendigung der Reaktion an der Saugpumpe in der Gebläseflamme weiter erhitzt. Es gingen nur ganz geringe Spuren von Selen fort. Der erhaltene Körper hatte krystallinische Struktur und erwies sich als schwach magnetisch. An der Luft lief er leicht an, sogar im geschlossenen Präparatengläse erfolgte teilweise Zersetzung unter Bildung von Selendioxyd (erkenntlich an dem rettigartigen Geruch); mit Wasser trat rasch Zersetzung unter Bildung von Selenwasserstoff und Manganhydroxyd ein. Das Selenid wird von allen Mineralsäuren zerlegt, von Chlor unter Feuererscheinung angegriffen. — Zur Analyse wurde es in rauchender Salpetersäure gelöst. Durch wiederholtes Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure wurde die Salpetersäure verjagt und in der salzsauren Lösung das Selen als solches mit schwefliger Säure gefällt, nach längerem Stehen im Gooch-Tiegel filtriert, mit schwefliger Säure und dann mit Wasser gut ausgewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. Im Filtrat wurde das Mangan nach dem Eindampfen mit einigen Tropfen Schwefelsäure als Mangansulfat bestimmt.

0.8022 g Sbst.: 0.8988 g MnSO₄, 0.4734 g Se. — 1.1130 g Sbst.: 1.2547 g MnSO₄, 0.6546 g Se.

MnSe.	Ber.	Mn 40.89,	Se 59.02.
	Gef.	> 40.76, 41.06,	> 59.01, 58.82.

Mangantellurid, MnTe.

Genau auf dieselbe Weise wie das Selenid wurde das Mangantellurid hergestellt, und zwar wurden zu den Versuchen jedesmal 2.2 g Mangan und 5.1 g Tellur angewandt, also im Atomverhältnis 1:1, entsprechend der zu erwartenden Verbindung MnTe. Die Reaktion verlief etwas träger, aber vollständig. Die erhaltene Verbind-

¹⁾ C. r. 130, 1025; Bl. [3], 23, 503.

dung von krystallinischer Struktur und silberglänzendem Aussehen war schwach magnetisch. Gegen Wasser und Säuren ist das Tellurid, wie das Selenid äußerst empfindlich, ebenso gegen Chlor, von dem es ebenfalls unter Feuererscheinung zersetzt wird. An der Luft erwies sich das Tellurid beständiger als die Selenverbindung. Ammoniakgas bewirkte auch bei gelindem Erhitzen keine wesentliche Veränderung. Im Sauerstoffstrom wurde der Körper schon bei ganz gelindem Erhitzen schnell oxydiert.

0.3372 g Sbst.: 0.2657 g $Mn_2P_2O_7$, 0.2348 g Te. — 0.3513 g Sbst.: 0.2747 g $Mn_2P_2O_7$, 0.2443 g Te.

MnTe. Ber. Mn 30.12, Te 69.82.
Gef. » 30.52, 30.29, » 69.63, 69.54.

Mangansilicid, $Mn_2Si^1)$.

Ein Gemisch von 44 g Manganthermit und 8 g fein pulverisiertem Silicium wurde in der früher beim Manganborid²⁾ beschriebenen Weise zur Zündung gebracht. Der erhaltene krystallinische und harte Regulus wurde fein gepulvert und zunächst mit Salzsäure behandelt, sodann zur Entfernung des überschüssigen Siliciums mit warmer 10-prozentiger Natronlauge. Wir erhielten ein krystallinisches, grauschwarzes Pulver, welches gegen Säuren³⁾ relativ beständig ist und nur von Flußsäure leicht gelöst wird. Schmelzendes Alkali bildet Manganat und Silicat. Das Silicid zeigt kaum magnetische Eigenschaften.

Die Analyse erfolgte durch Aufschließen mit Natriumsuperoxyd, worauf das abgeschiedene Manganoxydhydrat abfiltriert und nach dem Lösen in Salzsäure als Phosphat niedergeschlagen wurde. Das kieselsäurehaltige Filtrat wurde mit Salzsäure zur Trockne verdampft und die Kieselsäure in bekannter Weise bestimmt.

0.221 g Sbst.: 0.454 g $Mn_2P_2O_7$, 0.096 g SiO_2 .
 Mn_2Si . Ber. Mn 79.7, Si 20.3.
Gef. » 79.6, » 20.4.

Mangansulfür, $MnS^4)$,

wurde ebenfalls nach dem aluminothermischen Verfahren dargestellt: 16 g gestoßener Stangenschwefel befanden sich am Boden des Tiegels und waren mit 44 g Manganthermit bedeckt. Die Reaktion, welche möglichst unter Luftabschluß ausgeführt wurde, war äußerst heftig:

1) Nach Versuchen von K. Fetzer. 2) B. 38, 1230 [1905].

3) Nach Vigouroux (C. r. 121, 771) ist das Silicid Mn_2Si gegen Säuren unbeständig.

4) Nach Versuchen von K. Fetzer.

infolge der geringen Dichte des entstandenen Schwefelmangans befand sich dieses oberhalb des Korundes; es bildete krystallinische, ins grünliche schimmernde, schwarze Stücke, welche das spez. Gewicht 3.9 bei 17° hatten¹⁾. Das so gewonnene Mangansulfür zeigt an sich nur schwach magnetische Eigenschaften, welche aber beim Erhitzen deutlicher werden. (Das Mineral Alabandin verhält sich ebenso.)

Zur Analyse wurde die Substanz mit Natriumsuperoxyd oxydiert.

0.200 g Sbst.: 0.530 g BaSO₄, 0.464 g Mn₂P₂O₇.

MnS. Ber. Mn 63.3, S 36.7.

Gef. » 63.1, » 36.4.

Manganarsenid²⁾.

Bei der Einwirkung von feuerflüssigem Mangan auf gepulvertes metallisches Arsen entsteht ein glänzender Regulus, welcher von freiem Mangan mittels verdünnter Salzsäure befreit wird. Das überschüssige Arsen wurde durch vorsichtiges Erhitzen im Chlor- bzw. Bromstrom entfernt, wobei ein schwarzes, krystallinisches Pulver hinterblieb.

Die Analyse zeigte, daß die Substanz noch nicht ganz rein war; die erhaltenen Zahlen näherten sich indessen den berechneten Zahlen für eine Verbindung MnAs. Da dieses Arsenid beim Erhitzen Arsen abgab, wurde die Substanz zur völligen Entfernung des Arsens im elektrischen Ofen mit 110 Amp. (bei 40—50 Volt) 10 Minuten lang in einem Magnesittiegel erhitzt, wobei abermals Arsen entwich.

Zur Analyse wurde die Substanz in Königswasser vorsichtig gelöst, dann mit konzentrierter Salpetersäure wiederholt eingedampft und schließlich mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingeraucht; nach dem Verdünnen mit ca. 60 ccm Wasser wurden 120 ccm konzentrierte Salzsäure zugefügt und eine Stunde lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das ausgefällte Arsensulfid wurde im Gooch-Tiegel zur Wägung gebracht; im Filtrat wurde das Mangan als Phosphat ausgefällt und als Pyrophosphat gewogen.

0.173 g Sbst.: 0.264 g Mn₂P₂O₇, 0.142 g As₂S₃.

Mn₂As. Ber. Mn 59.4, As 40.6.

Gef. » 59.1, » 39.8.

Das Arsenid, Mn₂As²⁾, scheint also besonders beständig zu sein; es ist im Unterschied zu dem zunächst entstandenen Arsenid deutlich magnetisch.

¹⁾ Natürlicher Manganglanz (Alabandin) hat die Dichte 3.95; künstlicher Alabandin wurde schon von Baubigny (C. r. 104, 1372) auf nassem Wege dargestellt.

²⁾ Ein Arsenid, welches nach Mn₂As zusammengesetzt ist, findet sich natürlich vor; vergl. Kane, Pogg. Ann. 19, 145.

Mangancarbid läßt sich, wie uns viele vergebliche Versuche gezeigt haben, nicht mit Hilfe des aluminothermischen Verfahrens darstellen; das im elektrischen Ofen gewonnene Carbid Mn_3C ist magnetisch.

Die Versuche werden mit Manganosalzen, sowie mit Verbindungen des Chroms und des Vanadiums fortgesetzt.

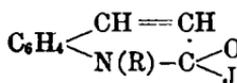
Straßburg i. E., Anorg. Abteilung des Chem. Universitätslaboratorium, im August 1911.

346. Adolf Kaufmann und J. M. Plá y Janini: Zur Konstitution der Pseudobasen des Chinolins. II.

(Eingegangen am 14. August 1911.)

Vor kurzem hat der eine von uns in Gemeinschaft mit P. Strübin¹⁾ den Nachweis zu erbringen versucht, daß die aus den primären Chinoliniumhydroxyden entstehenden Chinolanole (Carbinole) sich allmählich unter Öffnung des Pyridinringes in isomere *o*-Alkylamino-zimtaldehyde umlagern. Bei der großen Reaktionsfähigkeit, die dieser Körperklasse zukommt, wurde davon abgesehen, die Aldehyde als solche zu isolieren, und ihre wirkliche Existenz durch Darstellung einiger typischer Aldehydderivate — Hydrazon, Anil — als genügend bewiesen erachtet.

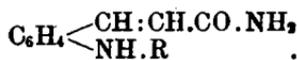
Es war zu erwarten, daß bei solchen Chinolinbasen, deren 2-Wasserstoffatom durch anderweitige Substituenten ersetzt waren, die Reaktion in analoger Weise verlaufen und zur Bildung von Zimtsäurederivaten Veranlassung geben würde. Versuche mit solchen Verbindungen sind unseres Wissens von Roser, sowie von Claus bereits angestellt worden. Roser²⁾ hat konstatiert, daß die Jodalkylate des 2-Jod-chinolins mit großer Leichtigkeit in *N*-Alkyl-2-chinolone übergehen. Die Reaktion läßt sich jedoch sowohl bei Annahme der intermediären Bildung eines Chinolanols (Formel I) als eines Zimtsäurejodids (Formel II) erklären.



I.



II.



III.

Dagegen sehen wir in der von Ad. Claus und S. Schaller³⁾ nicht näher charakterisierten, ätherlöslichen Base aus dem Jod-

¹⁾ B. 44, 680 [1911]. ²⁾ A. 282, 376 [1894].

³⁾ J. pr. [2] 56, 210 [1897].