

### 370. Siegfried Hilpert und Theodor Dieckmann: Zur Kenntnis der ferromagnetischen Verbindungen des Mangans mit Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut.

[Aus d. Anorgan. u. eisenhüttenmänn. Labor. d. Techn. Hochschule z. Berlin.]  
(Eingegangen am 12. August 1911; vorgetragen in der Sitzung am 24. Juli von Hrn. Hilpert.)

Alle ferromagnetischen Substanzen zeigen die Eigenschaft, daß die Magnetisierbarkeit beim Erhitzen über eine bestimmte Temperatur hinaus vollständig verschwindet und beim Abkühlen wieder zurückkehrt. Es handelt sich dabei nicht um einen auf Moleküländerungen basierenden Modifikationswechsel, sondern um ein rein physikalisches Phänomen, das einen keineswegs scharf diskontinuierlichen Charakter trägt<sup>1)</sup>. So wird Eisen über 750° unmagnetisch, Nickel über 320°, Kobalt dagegen erst über 1100°.

Bei den bisher in dieser Hinsicht untersuchten ferromagnetischen Manganlegierungen zeigten sich sehr komplizierte Verhältnisse, indem die Lage der kritischen Temperaturen stark abhängig war von der Vorbehandlung des Materials, so daß man bestimmtere Schlüsse nur schwer ziehen konnte. Das erscheint auch keineswegs verwunderlich, wenn man in Betracht zieht, daß oft ternäre und quaternäre Systeme zur Untersuchung gelangt sind, während sogar schon die binären Systeme, z. B. bei den Legierungen des Eisens, Schwierigkeiten machen.

Eine notwendige Vorbedingung besteht in der Verwendung möglichst einfacher und reiner chemischer Verbindungen, und hier boten die Verbindungen des Mangans mit den Elementen der 5. Gruppe des periodischen Systems (P, As, Sb, Bi) eine gewisse Aussicht auf weitere Aufklärung<sup>2)</sup>. Von diesen hatten wir das Arsenid  $MnAs$  bereits untersucht<sup>3)</sup>. Ferner war von Williams<sup>4)</sup> festgestellt, daß die Manganantimonlegierung von der Zusammensetzung  $MnSb$  während des Abkühlens zwischen 330 und 320° magnetisch wird.

Die analogen Verbindungen mit Phosphor und Wismut<sup>5)</sup> sind bisher noch nicht beschrieben worden. Sämtliche Substanzen haben wir

<sup>1)</sup> Vergl. über die Erscheinungen beim Eisen: S. Hilpert, Z. El. Ch. 16, 390 [1910].

<sup>2)</sup> Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen ist eine Arbeit von Wedekind und Veit »über einige weitere ferromagnetische Verbindungen des Mangans« erschienen (B. 44, 2663 [1911]), die sich lediglich mit dem Auftreten der ferromagnetischen Eigenschaften überhaupt, nicht aber mit ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, beschäftigt.

<sup>3)</sup> B. 44, 2378 [1911].      <sup>4)</sup> Z. a. Ch. 55, 6 [1907].

<sup>5)</sup> Über das Bismutid liegen nur kurze Notizen von Wedekind vor, dahingehend, daß es schwer herzustellen und ferromagnetisch ist. Vergl. Ber. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. 4, 412 und B. 44, 2665 [1911].

nach neuen Methoden hergestellt: das Phosphid aus Mangan und Phosphor im Druckrohr bei 600°, Antimonid und Bismutid auf dem Umweg über die Amalgame, um zu hohe Temperaturen bei der Darstellung zu vermeiden.

Bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften an den erhaltenen Produkten ergab sich nun, daß sich die Temperaturen, bei welchen die Magnetisierbarkeit beim Erhitzen verschwindet, in derselben Reihe ordnen, wie die Atomgewichte der mit dem Mangan verbundenen Elemente. Es ist dies aus der folgenden Zusammenstellung<sup>1)</sup> ersichtlich:

MnP . . . . .	18— 26°
MnAs . . . . .	40— 45°
MnSb . . . . .	320—330°
MnBi . . . . .	360—380°

Die kritische Temperatur des Phosphids liegt so günstig, daß mit ihm ein sehr geeigneter Vorlesungsversuch ausgeführt werden kann, um die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Temperatur zu demonstrieren. Das pulverförmige, in einem Reagensrohre befindliche Material wird zunächst mit der Hand angewärmt, worauf es sich mit einem starken Hufeisenmagneten an der Wandung nicht mehr hochziehen läßt; dies tritt sofort ein, wenn das Rohr kurz in kaltem Wasser gekühlt wird. Durch einen Projektionsapparat läßt sich der Versuch leicht auch einem größeren Auditorium sichtbar machen.

Beachtenswert ist die Tatsache, daß Phosphid und Arsenid aus dem ferromagnetischen in einen stark paramagnetischen Zustand übergehen, so daß sie auch über der kritischen Temperatur durch einen starken Elektromagneten angezogen werden. Verglichen sind die Substanzen auf einen Zustand, bei dem in einem Feld von 400 cgs die Permeabilität ballistisch nicht mehr gemessen werden kann. Es sollen hierüber jedoch noch genaue quantitative Bestimmungen gemacht werden. Das Gebiet über der kritischen Temperatur ist besonders in physikalischer Hinsicht interessant, so daß hier jetzt experimentelle Untersuchungen ohne größere Schwierigkeiten durchgeführt werden können.

Die absoluten Größen der Magnetisierbarkeiten sind von uns bisher nicht gemessen worden. Bisher liegen nur Bestimmungen vor, die Wedekind am Antimonid<sup>2)</sup> und an Phosphiden ausgeführt hat. Dieses sowohl wie das Bismutid sollen auf magnetooptischem Wege untersucht

<sup>1)</sup> Beim Abkühlen findet eine Temperaturhysteresis statt, die beim Bismutid 20°, bei den anderen etwa 5—10° beträgt.

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 66, 614 ff. [1909].

werden. Nach vorläufiger Schätzung ist das Antimonid am stärksten magnetisch. Es folgen Arsenid, Phosphid und Bismutid.

#### Experimentelles.

Manganphosphid<sup>1)</sup>. Die Darstellung des Phosphids erfolgte in derselben Weise, wie sie für das Arsenid beschrieben ist. Mangan (aus Amalgam) wurde mit rotem Phosphor<sup>2)</sup> im evakuierten und zugeschmolzenen Rohr 10—20 Stunden auf 600° erhitzt, das Produkt mit 10-proz. Salzsäure ausgezogen, ausgewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Das Mangan vermag viel mehr Phosphor aufzunehmen, als der Formel  $MnP$  entspricht (anscheinend  $MnP_2$ ), und bei sorgfältiger Reinigung besaß das Reaktionsprodukt eine Zusammensetzung entsprechend dem Verhältnis der angewandten Ausgangsmaterialien. Es wurden dargestellt Phosphide mit 36.1% P (Theorie für  $MnP$ ), 40% und ein Produkt von annähernd der Formel  $MnP_2$ . Die kritische Temperatur des Ferromagnetismus<sup>3)</sup> wurde durch Änderungen der Zusammensetzung nicht verschoben, nur nahm die Magnetisierbarkeit mit steigendem Phosphorgehalt ab. Dieselbe Erscheinung findet sich in dieser ganzen Reihe von Manganverbindungen, so daß sich also der Einfluß des Atomgewichts nicht nur bei den Verbindungen des hier besprochenen Typus  $MnP$  zeigt.

Die Manganphosphide bilden geruchlose schwarze Pulver, die beim Erhitzen an der Luft ähnlich wie Phosphor verbrennen und ferromagnetische, schwarze Oxydationsprodukte geben. Sie lösen sich nicht in heißer Salzsäure, auch nicht in konzentrierter, wohl aber in verdünnter Salpetersäure.

Manganantimonid. Ob das Manganantimonid  $MnSb$  eine chemische Verbindung ist oder nicht, ist noch eine strittige Frage. Während Wedekind nach Darstellung auf aluminothermischem Wege und Reinigung ein Produkt dieser Zusammensetzung erhielt, streitet Williams<sup>4)</sup> auf Grund eines Schmelzdiagramms die Existenz einer chemischen Verbindung ab. Zunächst läßt sich die Verbindung wohl in das Schmelzdiagramm hineininterpretieren; denn jedenfalls kristallisiert die entsprechende Legierung wie eine einheitliche Verbindung. Nun haben wir die Existenz der chemischen Verbindung  $MnAs$  sicher festgestellt, und bei der sonstigen chemischen Analogie zwischen Arsen und Antimon ist das Bestehen der analogen Verbindung  $MnSb$  zu

1) Eine eingehendere Besprechung über Darstellung und Eigenschaften der Phosphide ( $MnP$  bis  $MnP_2$ ) soll demnächst veröffentlicht werden.

2) Der künstliche rote Phosphor muß hierzu sorgfältig gereinigt werden.

3) Ballistisch und mit einem Stahlmagneten bestimmt.

4) l. c.

sehr wahrscheinlich, als daß die beim Auftreten von Mischkrystallen chemisch wenig sicheren Ergebnisse eines Schmelzdiagramms einen durchschlagenden Gegenbeweis bilden könnten. Dafür spricht auch die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien (Rückstandsanalyse).

Die Darstellung des Materials führten wir auf anderem Wege durch. Um reines Material zu erhalten, wandten wir auch hier aus Amalgam dargestelltes Mangan an, das aber wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit nur schwer auf die erforderlichen hohen Temperaturen erhitzt werden kann. Wir griffen daher zu einer Methode, welche auch sonst angewandt wird, nämlich die Reaktion in einem gemeinsamen Lösungsmittel durchzuführen und so den Schmelzpunkt zu erniedrigen. Hier erwies sich Quecksilber als geeignet.

Elektrolytisch hergestelltes Manganamalgam von genau bekanntem Gehalt wurde mit der berechneten Menge gepulverten Antimons gemischt und dann in einem knieförmig gebogenen Rohr aus Jenaer Glas in reinem Wasserstoff zum Sieden des Quecksilbers erhitzt. Als vollständige Lösung eingetreten war, wurde das Quecksilber abdestilliert und das Produkt unter Wasserstoff umgeschmolzen.

Die Bestimmung der kritischen Temperatur des Ferromagnetismus geschah in folgender Weise: die gepulverte Substanz wurde in einem Glasrohr in Wasserstoff-Atmosphäre eingeschmolzen und dann in dem in einem Jenaer Reagenrohr befindlichen Heizbade (gleiche Teile Kalium- und Natriumnitrat) zwischen den Polen eines Elektromagneten erhitzt. So lange die Substanz ferromagnetisch war, klebte sie an den Wandungen des Rohres in der Höhe der Kraftlinien, und sie fiel herab, sobald die kritische Temperatur überschritten wurde ( $330^{\circ}$ ). Beim Abkühlen kroch die Substanz dann wieder hoch ( $320^{\circ}$ )<sup>1)</sup>. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen.

Das Antimonid ist in gepulvertem Zustande grau und verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Bildung schwarzer, unmagnetischer Substanzen. In Salzsäure löst es sich erst in der Hitze, leicht dagegen in verdünnter Salpetersäure.

#### Manganbismutid.

Die Substanz wurde in derselben Weise dargestellt, wie oben für das Antimonid beschrieben ist. Speziell für diesen Fall ist der Umweg über das Amalgam sehr vorteilhaft, da beide Metalle in reinem Zustande wegen ihres verschiedenen Schmelzpunkts sich nur schwer legieren. Wir erhielten einen vollständig durchgeschmolzenen einheit-

<sup>1)</sup> Diese Temperaturen stimmen mit den von Williams aufgefundenen überein.

lichen Regulus von silberweißer Farbe, der jedoch an der Luft nach längerem Liegen dunkel wurde. Die kritische Temperatur des Ferromagnetismus wurde bestimmt, wie beim Antimonid beschrieben ist (380°). Die chemischen Eigenschaften bezüglich des Erhitzens an der Luft und der Löslichkeit in Säuren entsprechen denen des Antimonids.

### 371. Carl Bülow und Herm. Göller:

#### Über [Arylamin-azo]-acetondicarbonensäureester und deren stellungsisomere Kondensationsprodukte mit Hydrazinen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 27. Juni 1911.)

Vor 20 Jahren haben v. Pechmann und Jenisch<sup>1)</sup> Diazobenzol auf Aceton-dicarbonensäure einwirken lassen und dabei, unter Abspaltung der beiden Carboxylgruppen, einen Körper erhalten, dem sie den Namen »Dibenzol-azoacetone« und die Formel  $[C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot [N:N \cdot C_6H_5]]$  geben. Als später v. Pechmann und Vanino<sup>2)</sup> dieselbe Substanz genauer untersuchten, fanden sie, daß sich die Verbindung acetylieren läßt. Deshalb sei die Azoformel zu verwerfen und zu ersetzen durch den Ausdruck  $[C_6H_5 \cdot NH \cdot N]:CH \cdot CO \cdot CH:[N \cdot NH \cdot C_6H_5]$ . Aus der Ketodicarbonensäure bilde sich also auf diesem Wege das Dihydrazon des Mesoxalaldehyds.

10 Jahre später übertrugen Bülow und Höpfner<sup>3)</sup> die Kupplungsreaktion auf den Aceton-dicarbonensäureester. Sie entdeckten, daß sein Zusammenschluß mit Diazoniumsalzen in monomolekularen Mengen und ohne irgend welche Aufspaltung des aliphatischen Komponenten erfolgt. Es entstehen auf diesem Wege Repräsentanten einer neuen Ordnung von Verbindungen, die wir als [Arylamin-azo]-acetone-dicarbonensäureester von der Zusammensetzung:



anzusehen haben.

Von den beiden Carbäthoxygruppen ist die von dem Azorest entferntest sitzende die labilere; denn sie wird schon durch Kochen mit destilliertem Wasser abgespalten. Dadurch erhält man die bekannten [Arylamin-azo]-acetessigester-Kombinationen. Im Einklang

<sup>1)</sup> v. Pechmann und Jenisch, B. 24, 3255 [1891].

<sup>2)</sup> v. Pechmann und Vanino, B. 25, 3190 [1892].

<sup>3)</sup> Bülow und Höpfner, B. 34, 71 [1901].