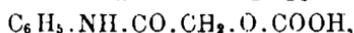
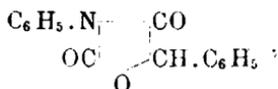


Was die gleichzeitige Entstehung des Mandelsäure-anilids bei unserem Versuche betrifft, so würde sie am einfachsten so erfolgen können, daß durch Verseifung der Estergruppe zuerst die Säure,



entsteht, die entweder direkt oder beim Ansäuern Kohlensäure verliert.

Es besteht aber auch die andre Möglichkeit, daß unter dem Einfluß des Alkalis zuerst das Diketo-diphenyl-tetrahydrooxazol,



gebildet und nachträglich der Oxazolring an zwei verschiedenen Stellen durch Addition von Wasser aufgespalten wird, wobei einerseits als Hauptprodukt das Phenylurethan der Mandelsäure, andererseits unter Abspaltung von Kohlensäure des Anilid der Mandelsäure entsteht. Für die letzte Auffassung spricht u. a. die Beobachtung von Jambling, daß bei der Verseifung vom Phenylurethan des Mandelsäure-äthylesters neben dem Phenylurethan der Mandelsäure auch Mandelsäure-anilid gebildet wird¹⁾.

Die beiden isomeren Substanzen, Phenylurethan des Mandelsäureesters und Anilid der Carbalkyloxy-mandelsäure, liefern also bei der Verseifung ganz die gleichen Produkte. Das deutet entschieden auf die Bildung ein und desselben Zwischenproduktes hin.

112. S. Hilpert und Th. Dieckmann: Zur Kenntnis der höheren Manganphosphide. (Nach Versuchen von O. Hanf.)

[Aus dem Anorganischen und dem Eisenhüttenmännischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 18. Februar 1914.)

Im System Mangan-Phosphor treten nach den bisherigen Literaturangaben eine ganze Reihe von Verbindungen auf. Bei denjenigen Darstellungsmethoden, bei denen der Phosphor entweder fest oder in Dampfform bei Atmosphärendruck mit metallischem Mangan in Reaktion gebracht wurde, konnte nur ein der Formel Mn_3P_2 entsprechender Höchstwert erreicht werden. Zu diesem Endzustande gelangten Granger²⁾ und Wedekind³⁾ durch Erhitzen von Manganchlorid, bezw. von gepulvertem Metall mit Phosphor. Dagegen zeigt

¹⁾ Bl. [3] 19, 775 [1898].

²⁾ C. r. 124, 190 [1897]. ³⁾ B. 40, 1268 [1907].

das von Zemczuzni und Efremow¹⁾ aufgestellte Schmelzdiagramm nur eine, und zwar der Zusammensetzung Mn_3P_2 entsprechende Verbindung, während genau bei Mn_3P_2 ein Eutektikum liegt.

Immerhin kann man das scheinbare Auftreten eines Eutektikums im Schmelzdiagramm nicht ohne weiteres als einen Gegenbeweis gegen das Vorliegen einer Verbindung auführen, da sich beispielsweise bei den Blei-²⁾ und Lithium-Silicaten³⁾ herausgestellt hat, daß scheinbare Eutektika tatsächlich Verbindungen sind.

Bei den hohen hier in Betracht kommenden Schmelzpunkten (Mn_3P_2 : 1330°; Mn_3P_2 : 1095°) ist es begreiflich, daß wegen der großen Flüchtigkeit des Phosphors Verbindungen mit höherem Gehalte nur schwer zu erhalten sind. Wir haben bereits in einer früheren Mitteilung⁴⁾ über die Darstellung von Eisen- und Manganarseniden durch Einwirkung von Arsendampf unter Druck auf die fein verteilten Metalle berichtet. Bei der späteren Übertragung der Methode auf die Manganphosphide haben wir dann ein Produkt von der Zusammensetzung⁵⁾ MnP dargestellt, aber nicht den Nachweis geführt, daß es sich hier um eine chemische Verbindung handelt, da uns damals lediglich die magnetischen Eigenschaften interessierten. Wir haben nun diese Lücke ausgefüllt und festgestellt, daß die Verbindung mit dem Höchstgehalt an Phosphor der Zusammensetzung MnP_2 entspricht, aus der sich durch Abdestillieren des Phosphors die weitere Verbindung MnP erhalten läßt.

Zur Darstellung dieser Produkte verfahren wir folgendermaßen: ca. 2 g Mangan (aus Amalgam durch Abdestillieren im Wasserstoffstrom erhalten) wurden mit 2.4 g (für MnP_2 ber. 2.22 g) sorgfältig gereinigten roten Phosphors innig gemischt und dann in ein Rohr aus Jenaer Glas von 10 ccm Länge und 20 mm lichter Weite eingefüllt, das nach dem Evakuieren zugeschmolzen wurde. Die Mischung wurde nun in einem elektrischen Schießofen zunächst längere Zeit auf etwa 400° erhitzt, um den Druck des Phosphordampfes nicht zu groß werden zu lassen. Erst nach 48-stündigem Erhitzen wurde die Temperatur weiter auf Dunkelrotglut (600°) gebracht und die Erhitzung noch 48 Stdn. fortgesetzt. Nach dieser Zeit hatte die Phosphor-Aufnahme anscheinend ihr Ende erreicht; der geringe Überschuß des Phosphors war stets frei in die ausgezogene Spitze des Rohres hineindestilliert. Nach dem Öffnen wurde der graue Inhalt sofort mit Benzol verrieben, um ihm die Selbstzündlichkeit zu nehmen, dann abfiltriert, mit Alkohol und Äther behandelt und im Exsiccator über Schwefelsäure

¹⁾ Z. a. Ch. 57, 247 [1908]. ²⁾ Hilpert u. Nacken, B. 43, 2565 [1910].

³⁾ Rieke und Endell, Sprechsaal 44, Nr. 6 [1911].

⁴⁾ B. 44, 2378 [1911]. ⁵⁾ B. 44, 2831 [1911].

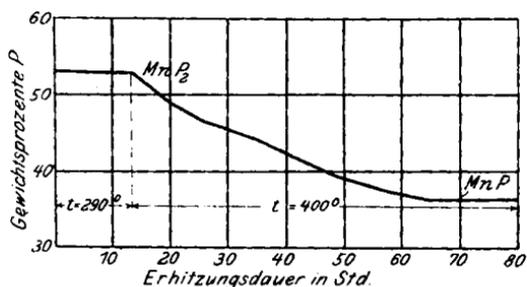
getrocknet. Das Produkt enthielt 53.12% P und 46.80% Mn. Um zu prüfen, ob überschüssiger Phosphor zugegen war, wurde es im ganzen 13 Stunden lang im Wasserstoffstrom bei der Siedetemperatur des Phosphors — 290° — erhitzt, wobei sich das Gewicht nicht veränderte; eine zweite Analyse ergab jetzt:

MnP₂. Ber. P 53.00, Mn 47.0.

Gef. » 52.82, » 46.9.

Es handelt sich also zweifellos um die chemische Verbindung MnP₂.

Um Verbindungen mit niederem Phosphorgehalt zu charakterisieren, haben wir nun aus dem MnP₂ den Phosphor vorsichtig abdestilliert. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in einem Porzellanschiffchen bei einer Temperatur von etwa 400° in einem gleichmäßig gehaltenen Wasserstoffstrom erhitzt und von Zeit zu Zeit die Gewichtsabnahme des Materials kontrolliert. Eine solche Versuchsreihe ist in der nebenstehenden Figur graphisch dargestellt, wobei auf der Ordinate der jedesmal vorhandene Phosphorgehalt (aus der Gewichtsabnahme berechnet) und auf der Abszisse die Erhitzungsdauer aufgetragen sind.



Angew. 1.74 g Subst. Nach einer Erhitzung von etwa 64 Stunden trat Gewichtskonstanz ein; das erhaltene Produkt ergab bei der Analyse:

MnP. Ber. P 36.05, Mn 63.95.

Gef. » 35.92, 36.11, » 63.36, 63.80.

Man kann also hier ebenfalls eine chemische Verbindung, MnP, annehmen. Freilich muß berücksichtigt werden, daß auch bei Löslichkeitsgrenzen die gleiche Erscheinung möglich ist. So könnte beispielsweise die Verbindung MnP₂ als eine feste Lösung von Phosphor im Manganphosphid MnP angesehen werden, oder MnP als Lösung von Phosphor in Mn₅P₂. Diese Annahme ist deshalb unwahrscheinlich, weil hier die Löslichkeitsgrenzen zweimal zufällig mit einfachen Atomverhältnissen zusammenfallen würden und, wie an anderer Stelle abgeleitet worden ist, bei analogen Fällen der Rückschluß auf eine chemische Verbindung richtiger erscheint¹⁾.

¹⁾ S. Hilpert, Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik 10, 116 ff. [1913].

Beide Phosphide sind schwarzgraue Pulver, die gegen nicht oxydierende Säuren unempfindlich sind und auch von Salpetersäure nur sehr langsam angegriffen werden. Es ist also nicht möglich, auf diesem Wege zu ermitteln, ob und von welchem Phosphor-wasserstoff sich diese Phosphide ableiten, wobei es überhaupt zweifelhaft ist, ob eine solche Fragestellung hier berechtigt ist. Auffallend ist die formale Analogie, welche das Phosphid MnP_2 mit den Arsen- und Schwefelverbindungen des Eisens $FeAs_2$ und FeS_2 zeigt, während das Manganarsenid $MnAs$ kein Arsen weiter aufzunehmen vermag. In gepreßtem Zustande zeigten beide Pulver durchaus metallische Leitfähigkeit. Vom MnP wurde das spezifische Gewicht festgestellt; es beträgt $D_4^{21} = 5.39$.

Beim Erhitzen an der Luft verbrannten beide Phosphide ähnlich wie Phosphor zu tiefschwarzen Pulvern, die auffallenderweise stark ferromagnetisch waren. Daß es sich hier nicht um Einschlüsse von unverändertem Phosphid handelte, zeigte vor allem die Tatsache, daß die Oxydationsprodukte stärker ferromagnetisch waren als die Phosphide und einen niedrigeren Umwandlungspunkt besaßen als diese (ca. 15–20°).

Ferromagnetische Eigenschaften.

Sämtliche Phosphide der neu untersuchten Reihe waren ferromagnetisch.

Den niedrigen Curie-Punkt, den wir früher¹⁾ für das MnP feststellten, konnten wir wieder bestätigen, er liegt für das Produkt MnP_2 bei etwa 38° und für MnP gegen 28°. Es handelt sich hier selbstverständlich nicht um einen scharfen Modifikationswechsel, sondern um ein Temperaturintervall, innerhalb dessen die Magnetisierbarkeit verschwindet. Das Intervall erstreckt sich etwa bis 8° unterhalb der von uns angegebenen Höchsttemperatur. Die Bestimmung wurde in derselben Weise ausgeführt, wie sie schon früher angegeben worden ist: Die in ein Glasrohr eingeschmolzene Substanz wurde in einem mit Wasser gefüllten Reagierrohre erwärmt und dann in das Feld eines Elektromagneten gebracht; als Umwandlungstemperatur wurde diejenige angesprochen, bei der die Substanz während des Erwärmens vom Magneten nicht mehr zurückgehalten wurde. Für Demonstrationsversuche, um die Abnahme der Magnetisierbarkeit mit steigender Temperatur zu zeigen, ist also das Phosphid von der Zusammensetzung MnP das geeignetste.

Ferner ergibt sich, daß es unmöglich ist, ein Phosphid als Träger der ferromagnetischen Eigenschaften anzusprechen. Diese sind für

¹⁾ S. Hilpert, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 10, 116 ff. [1913].

die ganze Reihe charakteristisch, wie bei den Verbindungen mit Arsen und Antimon. Der Stickstoff bildet auch hier eine Ausnahme. Von den Nitriden sind nur die mit niederen Stickstoffgehalten ferromagnetisch — die Verbindung Mn_3N_2 ist es nicht mehr.

Analytisches.

Da die Manganphosphide, wie oben bemerkt, von wäßrigen Lösungsmitteln nur sehr langsam angegriffen werden, wurden sie in fein gepulvertem Zustande mit der etwa 20-fachen Menge von Natriumsuperoxyd vermischt und in einem Porzellantiegel unter sehr langsamer Steigerung der Temperatur bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Der wäßrige Auszug der Schmelze wurde mit Salzsäure angesäuert und die Lösung zweimal mit Salzsäure zur Trockne verdampft. Nach dem Wiederaufnehmen mit Salzsäure wurde die Manganbestimmung nach dem modifizierten Verfahren von Volhard-Wolff¹⁾ durch Titration mit Kaliumpermanganat ausgeführt. Diese Methode gibt erfahrungsgemäß genaue Resultate, wenn die Titerstellung der Kaliumpermanganat-Lösung auf Mangan mit einer Substanz von genau bekanntem Mangan-gehalt erfolgt. Zur Bestimmung des Phosphors wurde die Salzsäure-Lösung zunächst mit Ammoniummolybdat gefällt und nach dem Lösen des gelben Ammoniumphosphormolybdat-Niederschlags in Ammoniak durch Fällen mittels Magnesiamischung der Phosphor als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt.

113. C. Harries: Über Diacetyl-propan (1.5-Heptandion) aus Kautschuk.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 23. Februar 1914.)

In einer »Über den Nachweis des Acht-Kohlenstoffringes in den normalen Kautschukarten« betitelten Abhandlung²⁾ habe ich vor einiger Zeit ein krystallisierendes Diketon beschrieben, welches nach seinen Eigenschaften und der Zusammensetzung seines Disemicarbazons als 1.5-Cyclooctan-dion, $C_8H_{12}O_2$, angesprochen wurde.

Bei Wiederholung der Versuche mit größeren Materialmengen hat sich nun herausgestellt, daß hier ein bedauerlicher Irrtum vorliegt, denn das Diketon hat nicht die Zusammensetzung $C_8H_{12}O_2$, vielmehr $C_7H_{12}O_2$ und ist keine cyclische, sondern eine offene Verbindung. Allerdings bietet auch diese allgemeines Interesse, denn sie ist das einzige, noch fehlende, schon längst gesuchte Diketon der niederen Fettreihe, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, welches seinen Platz

¹⁾ Stahl und Eisen 1913, Heft 16.

²⁾ B. 46, 2590 [1913].