

In der Sitzung wurde folgender Vortrag gehalten:

- W. Marckwald, A. Lewandowsky und K. Raensch: Über physikalisch-chemische Methoden zur Kennzeichnung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole. — Vorgetragen von Hrn. W. Marckwald.

Der Vorsitzende:  
H. Wichelhaus.

Der Schriftführer:  
F. Mylius.

## Mitteilungen.

### 16. E. Wedekind und C. Horst: Die Magnetisierbarkeit der Oxyde des Mangans, Chroms, Urans, Molybdäns und Wolframs <sup>1)</sup>.

[Aus der Anorg. Abteil. des Chem. Instituts der Universität Straßburg.]  
(Eingegangen am 9. Januar 1915.)

Vor einiger Zeit wurde über die Magnetisierbarkeit von einfachen Verbindungen des Vanadiums und des Titans berichtet<sup>2)</sup>. Abgesehen von dem Einfluß, den die Stellung dieser Elemente im periodischen System hat, ergaben sich einige andere Regelmäßigkeiten, unter welchen die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Wertigkeit des Metalles in der betreffenden Verbindung von Wichtigkeit war: bei denjenigen Sauerstoffverbindungen, welche auf eine bestimmte einheitliche Valenzstufe zurückzuführen sind, nimmt die Magnetisierbarkeit mit sinkender Wertigkeit zu. Das Maximum der Suszeptibilität wird aber in den salzartigen Zwischenoxyden erreicht, für welche unter den ferromagnetischen Metallen der Magneteisenstein  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , das bekannteste Beispiel ist; beim Titan, das entsprechend seiner Stellung in der vierten Horizontalreihe des periodischen Systems am schwächsten latent magnetisch erscheint, ist das Analogon hierzu das von Wedekind und Hausknecht untersuchte Oxyd  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , dem die Formel  $\text{O} = \text{Ti} \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{Ti} - \text{O} - \text{Ti} = \text{O}$  mit drei- und vierwertigem Titan zugeschrieben wurde.

<sup>1)</sup> Magnetochemische Untersuchungen, 7. Mitteilung; letzte Mitteilung, B. 46, 3763 ff. [1913].

<sup>2)</sup> E. Wedekind und C. Horst, B. 45, 270 [1912] und E. Wedekind und P. Hausknecht, B. 46, 3763 [1913].

Im Folgenden soll nun zunächst gezeigt werden, daß bei den einfachen Sauerstoff- bzw. Schwefelverbindungen des Mangans und Chroms dieselben Regelmäßigkeiten vorhanden sind. Untersucht wurden von Mangan-Verbindungen das Oxydul  $MnO$ , das Sesquioxid  $Mn_2O_3$ , das Dioxyd  $MnO_2$ , das Oxyd  $Mn_2O_4$ , Bariummanganat und Kaliumpermanganat, von Chrom-Verbindungen das Sesquioxid, das Trioxyd, das Zwischenoxyd  $Cr_2O_3$ , das Sulfür  $CrS$ , das Sesquisulfid  $Cr_2S_3$  und das Sulfürsulfid  $Cr_3S_4$ .

Die Mehrzahl dieser Verbindungen ist längst bekannt und leicht rein darzustellen. Neue Erfahrungen, die wir mit einigen weniger leicht zugänglichen Stoffen gemacht haben, sind die folgenden:

#### Barium-manganat.

Eine mäßig konzentrierte Permanganatlösung wird zunächst mit überschüssigem Barytwasser und dann in der Kälte vorsichtig unter stetem Umschütteln so lange mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach rosa gefärbt ist. Der entstandene dunkel gefärbte Niederschlag wird wiederholt durch Dekantation mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Analyse ergab stimmende Zahlen für Mangan, für Barium dagegen ein kleines Defizit. Ein ganz reines Barium-manganat darzustellen, gelang nicht.

#### Chromo-sulfid, $CrS$ ,

wurde durch Erhitzen des Sesquisulfides im Wasserstoffstrom erhalten. Die völlige Umsetzung erfordert ca. 12 Stunden und möglichst hohe Temperatur. Chromsulfür bildet ein graues Pulver vom spezifischen Gewicht 3.909 bei  $14^{\circ}$ .

0.3220 g Sbst.: 0.3041 g  $Cr_2O_3$ , 0.9288 g  $BaSO_4$ .

$CrS$ . Ber. Cr 61.82, S 38.40.

Gef. » 62.68, » 38.14.

#### Chrom-sulfür-sulfid, $Cr_3S_4$ ,

wurde aus Chromsulfid und Schwefel durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom gewonnen, die Temperatur wurde dabei langsam auf Rotglut gebracht<sup>1)</sup>. Nach dem Erkalten wurde der überschüssige Schwefel mittels Schwefelkohlenstoffs entfernt. Chrom-sulfür-sulfid ist ein schwarzes Pulver vom spezifischen Gewicht 3.538 bei  $14^{\circ}$ .

0.3428 g Sbst.: 0.1036 g  $Cr_2O_3$ , 1.0997 g  $BaSO_4$ .

$Cr_3S_4$ . Ber. Cr 54.94, S 45.06.

Gef. » 55.01, » 45.43.

<sup>1)</sup> Vergl. Gröger, Ber. Wiener Akad. 81, 531.

Die magnetischen Messungen wurden in der früher angegebenen<sup>1)</sup> Weise mit Hilfe der magnetischen Wage ausgeführt.

## Manganverbindungen.

## Mangano-oxyd, MnO.

$$t = 14.8^\circ \quad d = 4.726$$

$$s = 2.0672 \quad e = 1.258$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
3	0.0800	0.0180	56.49
4	0.1300	0.0289	55.83
$\chi$ im Mittel = + 56.16 . 10 <sup>-6</sup> .			

Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$$t = 13.5^\circ \quad d = 4.325$$

$$s = 0.9734 \quad e = 0.5928$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
4	0.0463	0.0289	42.24
5	0.0700	0.0445	41.97
6	0.0950	0.0600	41.77
$\chi$ im Mittel = + 41.99 . 10 <sup>-6</sup> .			

Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

$$t = 15.5^\circ \quad d = 4.700$$

$$s = 1.0511 \quad e = 0.6401$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
5	0.120	0.0445	65.25
6	0.160	0.0600	65.76
$\chi$ im Mittel = + 65.5 . 10 <sup>-6</sup> .			

Mangan-dioxyd, MnO<sub>2</sub>.

$$t = 14^\circ \quad d = 4.800$$

$$s = 0.9004 \quad e = 0.5483$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
6	0.0969	0.0600	46.58
7	0.1238	0.0784	45.54
8	0.1512	0.0932	46.79
$\chi$ im Mittel = + 46.58 . 10 <sup>-6</sup> .			

## Mangano-sulfid.

$$t = 10^\circ \quad d = 3.550$$

$$s = 1.9568 \quad e = 0.1191$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
3	0.0600	0.0180	44.23
4	0.0980	0.0289	44.42
$\chi$ im Mittel = + 44.32 . 10 <sup>-6</sup> .			

<sup>1)</sup> B. 45, 264 [1912].

## Kalium-permanganat.

$$t = 10.3^{\circ} \quad d = 2.710$$

$$s = 1.6186 \quad e = 0.9848$$

Amp.	F	F'	$z \cdot 10^{-6}$
8	0.0019	0.0180	0.18

## Barium-manganat.

$$e = 0.982$$

Amp.	F	F'	$z \cdot 10^{-6}$
8	0.0522	0.0921	10.1

## Chrom-sesquioxyd.

$$t = 16^{\circ} \quad d = 5.21$$

$$s = 1.9542 \quad e = 0.119$$

Amp.	F	F'	$z \cdot 10^{-6}$
6	0.1184	0.0600	26.22
7	0.1524	0.0784	25.82
8	0.1814	0.0932	25.86

$$z \text{ im Mittel} = + 25.97 \cdot 10^{-6}.$$

Chrom-trioxyd,  $\text{CrO}_3$ .

$$t = 15^{\circ} \quad d = 2.70$$

$$s = 1.9395 \quad e = 1.181$$

Amp.	F	F'	$z \cdot 10^{-6}$
7	0.0040	0.0784	0.6923
8	0.0056	0.0932	0.8186

$$z \text{ im Mittel} = + 0.75 \cdot 10^{-6}.$$

Chromo-sulfid,  $\text{CrS}$ .

$$t = 19.5^{\circ} \quad d = 3.90$$

$$s = 1.4302 \quad e = 0.871$$

Amp.	F	F'	$z \cdot 10^{-6}$
5	0.0905	0.0445	28.12
6	0.1250	0.0600	28.69

$$z \text{ im Mittel} = + 28.4 \cdot 10^{-6}.$$

Chromi-sulfid,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ .

$$t = 17.7^{\circ} \quad d = 3.77$$

$$s = 0.9124 \quad e = 0.5557$$

Amp.	F	F'	$z \cdot 10^{-6}$
7	0.0648	0.0784	23.09
8	0.0756	0.0932	23.47

$$z \text{ im Mittel} = + 23.28 \cdot 10^{-6}.$$

Chrom-sulfür-sulfid,  $\text{Cr}_3\text{S}_4$ .

$$t = 15.5^\circ \quad d = 3.53$$

$$s = 0.9938 \quad e = 0.6052$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
6	0.1176	0.0932	33.61
7	0.1000	0.0784	33.32
8	0.1176	0.0932	32.96

$$\chi \text{ im Mittel} = + 33.26 \cdot 10^{-6}.$$

 $\text{Cr}^{\text{V}}\text{OCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ ,  $\text{HCl}$ .

$$t = 16^\circ \quad d = 1.790$$

$$s = 0.709 \quad e = 0.4318$$

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
6	0.0100	0.0600	6.10
7	0.0125	0.0784	5.99
8	0.0164	0.0932	6.45

$$\chi \text{ im Mittel} = + 6.18 \cdot 10^{-6}.$$

Diskussion der erhaltenen Zahlen: Die Magnetisierbarkeit der Manganoxyde hat viel Ähnlichkeit mit dem Verhalten der Oxyde des Vanadiums bezw. Titans. Von den Oxyden, die einer bestimmten Valenzstufe entsprechen,  $\text{MnO}$  und  $\text{MnO}_2$  ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$  konnte seiner Unbeständigkeit halber nicht untersucht werden), ist ersteres etwas stärker magnetisch als das Dioxyd; daß die Suszeptibilität mit steigender Wertigkeit abnimmt, zeigen die Zahlen für Barium-manganat und Kalium-permanganat (der Einfluß des Bariums bezw. Kaliums kommt hier nicht in Betracht, da sie als paramagnetische Stoffe nur im entgegengesetzten Sinne wirken können).

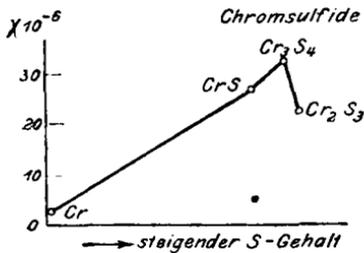
Am stärksten magnetisch scheint das »gemischte« Oxyd  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  zu sein; tatsächlich hat es als Manganosalz der orthomanganigen Säure Salzcharakter und entspricht somit dem Ferriferrooxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  und dem Oxyd  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Das Oxyd  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , das aus rein chemischen Gründen nicht als Sesquioxyd, sondern auch als Salz, und zwar als Manganometamanganit aufgefaßt wird, ist auffallenderweise schwächer magnetisch<sup>1)</sup> als die übrigen Oxyde.

Von Chromoxyden, die einer bestimmten Wertigkeitsstufe entsprechen, wurden untersucht das Sesquioxyd und das Trioxyd (das

<sup>1)</sup> Präparate verschiedener Darstellung ergeben oft abweichende Zahlen, so daß über die Einheitlichkeit dieses Oxydes Zweifel bestehen. Auch für das Oxyd  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  liegen verschiedene Werte vor (vergl. Feytis, C. r. 152, 79, 708 [1911]).

Chromoxyd ist nicht mit Sicherheit bekannt<sup>1)</sup> und das Dioxyd<sup>2)</sup> ist zur Untersuchung nicht geeignet). Während das Chrom selbst nach Honda<sup>3)</sup> eine Suszeptibilität von  $+3.75 \cdot 10^{-6}$  zeigt, hat das Oxyd des dreiwertigen Metalles eine solche von  $+25.97 \cdot 10^{-6}$ , um im sechswertigen Zustande auf  $+0.75 \cdot 10^{-6}$  zu sinken. Das bis jetzt unbekannte Oxyd des fünfwertigen Metalles müßte dazwischen liegen; durch Arbeiten von R. F. Weinland<sup>4)</sup> sind Abkömmlinge dieser Oxydationsstufe bekannt geworden: die untersuchte Verbindung  $\text{CrOCl}_3$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ,  $\text{HCl}$  hat eine Suszeptibilität<sup>5)</sup> von  $6.2 \cdot 10^{-6}$ .

In den ferromagnetischen salzartigen Oxyden  $\text{Cr}_5\text{O}_9$  ( $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrO}_3$ ) und  $\text{Cr}_4\text{O}_9$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{CrO}_3$ )<sup>6)</sup>, die etwa 3000-mal stärker magnetisch sind als Chromtrioxyd, hat man ein besonders auffallendes Beispiel für die mehrfach erwähnte Regel, die sich auch bei den Chromsulfiden bewährt hat. Bei den bekannten Sulfiden  $\text{CrS}$  und  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  nimmt die Suszeptibilität mit steigender Wertigkeit ab, also abweichend von dem Verhalten der Vanadinsulfide, deren Magneti-



sierbarkeit mit steigender Wertigkeit zunimmt. Das Sulfürsulfid  $\text{Cr}_3\text{S}_4$  hat die höchste Suszeptibilität, entsprechend dem salzartigen Charakter, welchen man diesem Sulfid als einer Verbindung von  $\text{CrS}$  mit  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  zuschreiben kann. Dies Verhalten kommt am besten durch das nebenstehende Diagramm zum Ausdruck.

#### Oxyde des Urans, Molybdäns und Wolframs.

Die verhältnismäßig starke Magnetisierbarkeit gewisser Chromverbindungen legte den Gedanken nahe, auch die übrigen sechswerti-

<sup>1)</sup> Einen Anhaltspunkt, daß auch hier die Reihenfolge dieselbe ist, wie bei den Vanadinoxiden, geben die schon längst bekannten Beobachtungen über gelöste Chromo- bzw. Chromisalze, von denen erstere stärker magnetisch sind als letztere (vergl. Quincke, W. 24, 347 [1885]). Ebenso ist es bei gelösten Mangan- und Manganisalzen; erstere erwiesen sich als stärker magnetisch (vergl. R. H. Weber, W. [4] 19, 1056).

<sup>2)</sup> Vergl. Manchot, B. 39, 3512 [1906].

<sup>3)</sup> Vergl. W. [4] 32, 1044 [1910].

<sup>4)</sup> Vergl. B. 38, 3784 [1905]; 39, 4042 [1906].

<sup>5)</sup> Chlor hat durchweg einen paramagnetischen Einfluß, der aber durch den diamagnetischen Charakter der organischen Komponente aufgehoben sein dürfte.

<sup>6)</sup> F. Wöhler, A. 111, 117 [1859]; Geuther, A. 118, 62 [1861]; Shukow, C. r. 146, 1396 [1908].

gen Metalle der sechsten Gruppe des periodischen Systems zu untersuchen. Die Elemente selbst sind paramagnetisch, allerdings so schwach, daß wenig Aussicht vorhanden war, bei den Oxyden ähnliche Regelmäßigkeiten ausgeprägt zu finden, wie bei den Oxyden und Sulfiden des Vanadiums, Mangans, Chroms<sup>1)</sup> usw.

Das Uranmetall hat nach Honda<sup>2)</sup> eine paramagnetische Suszeptibilität von  $+0.9 \cdot 10^{-6}$ . Für die normalen Oxyde des vier- bzw. sechswertigen Urans fanden wir folgende Zahlen:

Uran-dioxyd,  $UO_2$ .

	$t = 17^\circ$	$d = 10.15$	
	$s = 1.4092$	$e = 0.8582$	
Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
6	0.0236	0.060	7.27
8	0.0329	0.0932	7.75

$\chi$  im Mittel =  $+7.51 \cdot 10^{-6}$ .

Uran-trioxyd,  $UO_3$ .

	$t = 15.8^\circ$	$d = 5.92$	
	$s = 2.0688$	$e = 1.26$	
Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
7	0.0067	0.0784	1.07
8	0.0081	0.0932	1.09

$\chi$  im Mittel =  $1.08 \cdot 10^{-6}$ .

Danach sind die beiden Oxyde stärker magnetisch als das Metall, auch ist entsprechend der früher aufgestellten Regel eine deutliche Zunahme der Suszeptibilität mit sinkender Wertigkeit zu konstatieren. In dem gemischten Oxyd  $U_3O_8$  bleibt hingegen die erwartete weitere Steigerung der Magnetisierbarkeit aus, wie aus folgenden Daten hervorgeht:

Uran-oxyd,  $U_3O_8$ .

	$t = 15^\circ$	$d = 7.193$	
	$s = 3.6312$	$e = 2.212$	
Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
6	0.0076	0.0600	0.909
7	0.0100	0.0784	0.916
8	0.0132	0.0932	1.016

$\chi$  im Mittel =  $+0.95 \cdot 10^{-6}$ .

<sup>1)</sup> Abgesehen von den in dieser Arbeit besprochenen Oxyden sind relativ stark paramagnetisch das wasserfreie Chlorid, das Nitrid  $CrN$  und das Borid  $CrB$ .

<sup>2)</sup> Vergl. Wedekind, Magnetochemie, Berlin 1911, S. 76.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Oxyden des Molybdäns und Wolframs, wie die folgenden Messungen zeigen:

Molybdän-dioxyd,  $\text{MoO}_2$ .

$$t = 19.5^\circ \quad d = 4.5164$$

$$s = 4.5164 \quad \rho = 2.750$$

Amp.	F	F'	$z \cdot 10^{-6}$
7	0.0043	0.0784	0.319
8	0.0056	0.0932	0.349

$$z \text{ im Mittel} = +0.33 \cdot 10^{-6}$$

Molybdän-trioxyd,  $\text{MoO}_3$ .

$$t = 19.5^\circ \quad d = 4.50$$

$$s = 3.1219 \quad \rho = 1.945$$

Amp.	F	F'	$z \cdot 10^{-6}$
8	0.0010	0.0932	0.876

Molybdänblau,  $\text{Mo}_3\text{O}_8$ .

$$t = 15.5^\circ \quad s = 2.825 \quad \rho = 1.720$$

Amp.	F	F'	$z \cdot 10^{-6}$
8	0.003	0.0932	0.296

Wolfram-trioxyd,  $\text{WO}_3$ .

$$t = 15^\circ \quad d = 6.30$$

$$s = 3.8528 \quad \rho = 2.346$$

Amp.	F	F'	$z \cdot 10^{-6}$
8	0.0014	0.0932	0.808

Blaues Wolfram-oxyd...

$$t = 15^\circ \quad s = 4.0598 \quad \rho = 2.472$$

Amp.	F	F'	$z \cdot 10^{-6}$
8	0.0011	0.0932	0.755

Hieraus ergibt sich, daß im Gegensatz zum Chrom die sechswertigen Metalle Uran, Molybdän und Wolfram keinen merklichen latenten Magnetismus zeigen; lediglich das Urandioxyd hat eine Suszeptibilität, die mit derjenigen mancher Chrom-, Vanadin- und Titan-Verbindungen vergleichbar ist. Für den latenten Magnetismus des Chroms kommt also lediglich die Stellung in der horizontalen Reihe des periodischen Systems in Betracht; die in der vertikalen Reihe benachbarten Elemente zeigen nach dieser Richtung kaum Analogien.

Über magnetochemische Regelmäßigkeiten anderer Art soll später in Gemeinschaft mit P. Hausknecht berichtet werden.