

Intermetallische Phasen im System Mangan-Quecksilber

Von J. F. de WET

National Chemical Research Laboratory, Pretoria, Südafrika
Z. Zt. Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster/W.

Im Gegensatz zu seinen Nachbarelementen Chrom und Eisen bildet Mangan mit Quecksilber intermetallische Phasen, über die noch verhältnismäßig wenig bekannt ist. Für eine Quecksilberreiche Phase wird von *Prelinger*¹⁾ die Formel Mn_2Hg_5 angegeben. *Guertler* bezweifelt die Richtigkeit dieser Formel, da die Präparate durch Abpressen eines breiigen Amalgams gewonnen waren. *Royce* und *Kahlenberg*²⁾ preßten bei sehr hohen Drucken ab und kamen ebenfalls zu der Formel Mn_2Hg_5 ; oberhalb 86 °C zersetzt sich nach diesen Autoren Mn_2Hg_5 und bildet $MnHg$; diese Phase soll bei Zimmertemperatur unbeständig sein.

Da nach diesen Angaben eine völlige Klarheit nicht bestand, wurde das System erneut untersucht.

Elektrolytisch gewonnenes, oberflächlich amalgamiertes Mangan wurde mit etwa der zehnfachen Gewichtsmenge Hg versetzt und das Gemisch im evakuierten, verschlossenen Rohr 24 h auf 450 °C erhitzt. Ließ man das langsam erhaltete Gemisch einige Wochen bei Zimmertemperatur stehen, so erstarrte das Ganze zu einer festen Masse aus schönen, silbernen Nadeln, die sich zu sternartigen Rosetten anordneten. Durch Trennung unter dem Mikroskop wurden Einzelnadeln bis 0,5 mm Länge und von 20–30 μ Dicke isoliert. Die Mikroanalyse von Nadeln aus verschiedenen Wachstumstufen ergab $9,74 \pm 0,20\%$ Mn; da sich für Mn_2Hg_5 9,88 % Mn berechnet, war somit die Existenz von Mn_2Hg_5 bestätigt³⁾.

Dieses Mn_2Hg_5 zerfällt bei 72–73 °C unter Abgabe von Quecksilber peritektisch, wobei sich $MnHg$ bildet, das auch durch Abdestillieren von Hg aus elektrolytisch hergestelltem Mn-Amalgam bei 100–110 °C im Vakuum gewonnen werden kann. $MnHg$ besitzt β' -Messing-Struktur mit $a = 3,318 \pm 0,002$ Å (Dichtebestimmung und Intensitätsberechnung der Interferenzen).

Durch Erhitzen von breiartigem Mn-Amalgam auf Temperaturen oberhalb der peritektischen Temperatur und anschließende langsame Abkühlung konnten nach mehrtägigem Tempern bei 70 bis 72 °C Nadeln bis zu 6 mm Länge und 0,05 mm Dicke gezüchtet werden. Aus Drehkristallaufnahmen an Bündeln solcher Nadeln geht hervor, daß Mn_2Hg_5 tetragonal kristallisiert, mit $a = 9,74 \pm 0,01$ Å, $c = 3,00 \pm 0,01$ Å, c/a 0,308, ohne systematische Auslöschungen.

Die Bestimmung der Dichte einer synthetischen Probe (siehe unten) ergab 12,85 g/cm³; für 2 Formeleinheiten Mn_2Hg_5 pro E. Z. berechnet sich 13,00 g/cm³. Die weitere Strukturbestimmung ist im Gange.

Die Verbindungen lassen sich auch durch direkte Synthese aus Mangan-Pulver und der berechneten Menge Hg im Vakuum darstellen. Das als Ausgangsmaterial verwendete Mn-Pulver wurde durch Abdestillieren von Hg aus elektrolytisch hergestellten Mn-Amalgamen bei 500 °C hergestellt. Zur Darstellung von $MnHg$ wurde das Gemisch der Komponenten 12 h bei 300–350 °C im Vakuum getempert, für Mn_2Hg_5 ein bis zwei Wochen bei 70–72 °C. Beide Verbindungen sind weitgehend an der Luft beständig, Mn_2Hg_5 zerfällt aber nach mehreren Wochen in Mn-Oxyd und Hg.

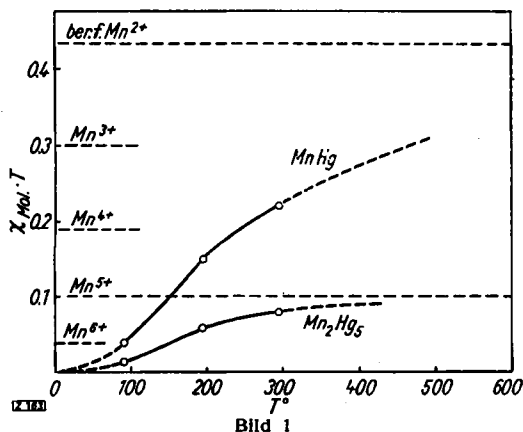


Bild 1
Magnetisches Verhalten der Mangan-Quecksilber-Verbindungen

¹⁾ O. *Prelinger*, Mh. Chemie 14, 353 [1893].

²⁾ H. D. *Royce* u. L. *Kahlenberg*, Trans. Amer. Electrochem. Soc. 59, 126/32 [1931].

³⁾ Nach persönlicher Mitteilung von Dr. W. *Morawitz*, Duisburger Kupferhütte, hat auch er kürzlich durch die *Schreinemakersche* Restanalyse unter Zusatz von etwas Pb und Na als Indikator die Existenz von Mn_2Hg_5 bestätigt.

Beide Verbindungen sind paramagnetisch. Trägt man die χ -T-Werte gegen die Temperatur auf, so erkennt man, daß sie stark ansteigen. Bei sehr tiefen Temperaturen dürften die Präparate nahezu unmagnetisch sein (Antiferromagnetismus); bei steigenden Temperaturen tritt der Paramagnetismus immer mehr in Erscheinung. Obwohl Messungen, insbes. von $MnHg$, bei höheren Temperaturen noch erforderlich sind, gewinnt man schon jetzt den Eindruck, als ob die Werte von $MnHg$ bei hohen Temperaturen dem χ -T-Wert für Mn^{2+} -Ionen, die von Mn_2Hg_5 für Mn^{5+} -Ionen zustreben.

Für die Unterstützung bei diesen Untersuchungen danke ich Herrn H. *Föppl*, mit dem ich die röntgenographischen Untersuchungen an Mn_2Hg_5 ausführte; Frl. A. *Korländer* für die magnetischen Messungen sowie Herrn Prof. W. *Klemm* für die Gastfreundschaft in seinem Institut und seinen Rat und seine Hilfe.

Diese Mitteilung wurde vom South African Council for Scientific and Industrial Research genehmigt.

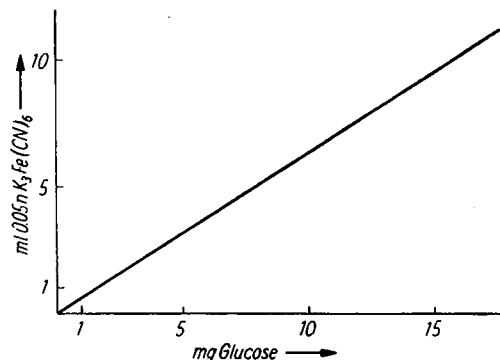
Eingeg. am 7. März 1955 [Z 163]

Zur Kenntnis der Glucose-Bestimmung mit Kalium-eisen(III)-cyanid nach Hagedorn-Jensen

Von Dipl.-Chem. EBERHARD PASCHKE

Aus dem Institut für Technische Chemie der T. H. Hannover

Die Literaturangaben über den Reduktionswert von Glucose gegenüber $K_3[Fe(CN)_6]$ schwanken um mehr als 10 %. Weiterhin werden stets Blindwertbestimmungen bei diesen Analysen ausgeführt. Mit einer von uns gereinigten Glucose-Probe, die nach Schmelzpunkt, optischer Drehung und Papierchromatogramm als analysenrein anzusprechen war, wurde eine Eichkurve mit steigenden Glucose-Mengen aufgenommen (Bild 1).



Es wurde gefunden, daß bis zu hohen Glucose-Konzentrationen hin strenge Proportionalität zwischen vorgegebener Glucose und reduzierter Menge $K_3[Fe(CN)_6]$ besteht. 1 ml 0,05 n $K_3[Fe(CN)_6]$ entspricht 1,567 mg Glucose. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, daß der Blindversuch kein Kalium-eisen(III)-cyanid verbraucht, die ermittelte Gerade also durch den Koordinatennullpunkt geht.

Daraus ergibt sich, daß man bei Glucose-Bestimmungen nach *Hagedorn-Jensen* bei richtiger Arbeitsweise sowohl auf die in den einschlägigen Arbeiten angegebenen Tabellen als auch auf die Blindwertbestimmungen verzichten kann.

Eine ausführliche Veröffentlichung erscheint in der „Biochemischen Zeitschrift“.

Eingeg. am 15. Februar 1955 [Z 162]

Über einen neuen Typ von Organo-zinn-aluminium-Verbindungen

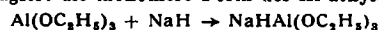
Von Prof. Dr. O. SCHMITZ-DUMONT
und GÜNTHER BUNGARD

Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts
der Universität Bonn

Aluminiumäthylat ist in der Lage, anionische Gruppen wie $C_2H_5O^-$ und NH_2^- in Form entsprechender Alkaliverbindungen anzulagern:



Analog reagiert die monomere Form des Al-äthylats mit NaH:

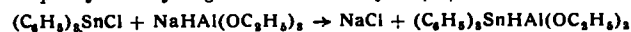


Das entstehende Natriumhydrogen-äthoxyaluminat (I)^{a)} ist in absol. Äther monomolekular löslich und zeigt darin selbst nach

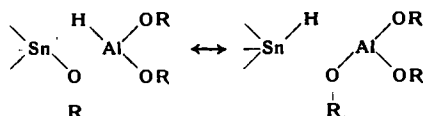
^{a)} O. *Schmitz-Dumont*, diese Ztschr. 62, 562 [1950].

^{b)} O. *Schmitz-Dumont* u. V. *Habernickel*, Naturwiss. 39, 20 [1952].

Zusatz von Pyridin keinen Elektrolytecharakter. Trotzdem ist es zu doppelten Umsetzungen befähigt (Austausch von Na durch kationische Gruppen), die sich wie Ionenreaktionen abspielen. Mit Triphenylzinnchlorid in ätherischer Lösung fällt sofort NaCl aus und beim Abdunsten des Filtrats im Vakuum verbleibt kristallines Triphenylzinn-hydrogenaluminium-äthylat (II):



Die in Benzol monomolekular lösliche Verbindung zeigt in Pyridin keine elektrische Leitfähigkeit. I reagiert auch mit $(C_6H_5)_3SnCl$, C_6H_5SnCl und $(C_6H_{11})_3SnCl$ unter Bildung von $(C_6H_5)_3Sn[Al(OC_2H_5)_3]$ (III), $C_6H_5Sn[Al(OC_2H_5)_3]$ (IV) und $(C_6H_{11})_3SnAl(OC_2H_5)_3$ (V). Die Stabilität nimmt in der Reihe von II nach IV ab. III und IV müssen deshalb bei tiefen Temperaturen (-50 bzw. $-75^\circ C$) dargestellt werden. V ist instabiler als II, aber stabiler als III. Die Bildungsgeschwindigkeit von V ist bedeutend geringer als von II, III und IV, offenbar infolge des weniger ionogenen Charakters der Sn-Cl-Bindung in $(C_6H_{11})_3SnCl$ relativ zu den Phenylzinnhalogeniden. Die Kernfrage für das Strukturprinzip der neuen Sn-Al-Verbindungen betrifft die Verknüpfungsart des Zinns mit dem Aluminium. Wahrscheinlich handelt es sich um ein Resonanzsystem, an dem sich ein H-Atom und ein O-Atom einer Äthoxy-Gruppe beteiligen:



Dieses Resonanzsystem kann sich bei III noch ungestört ausbilden, da die Gesamtzahl der dem Sn koordinierten Liganden seine maximale Koordinationszahl 6 nicht übersteigt. Bei IV ist dies nicht mehr möglich, da bei vollständiger Resonanz 7 Liganden um das Sn gruppiert wären. Hierdurch ist vielleicht die große Zersetzlichkeit von IV zu erklären. Ein Versuch, II aus $(C_6H_5)_3SnH$ und $Al(OC_2H_5)_3$ zu synthetisieren, hatte keinen Erfolg. Offenbar ist die Reaktion $(C_6H_5)_3SnH + Al(OC_2H_5)_3 \rightarrow (C_6H_5)_3SnAl(OC_2H_5)_3$ endotherm.

Eingeg. am 12. März 1955 [Z 164]

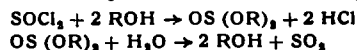
Über die Veresterung von Acetylaminosäuren

Von Dipl.-Chem. A. F. OLECHNOWITZ
und Dr. G. ZIMMERMANN

Forschungsinstitut für Impfstoffe Dessau

Die Veresterung von Acetylaminosäuren mit niederen Alkoholen nach den klassischen Verfahren befriedigt, bes. unter Berücksichtigung technischer Gesichtspunkte, nicht völlig. Es werden daher zwei neue Verfahren beschrieben.

1.) Veresterung mit niederen Alkoholen und Thionylchlorid. Säurechloride sind nach *Freudenberg* und *Jakob*¹⁾ als Veresterungskatalysatoren in ihrer Wirksamkeit den freien Mineralsäuren überlegen. Z. B. leistet Thionylchlorid ausgezeichnete Dienste bei der Darstellung der Methylester von Aminocarbonsäuren nach *Brenner* und *Huber*²⁾. Man führt mit dem Katalysator gleichzeitig ein wasserbindendes Mittel, den in alkoholischer Lösung sich bildenden Ester der schwefligen Säure, dem Reaktionsgemisch zu.



Derart gelingt auch die Veresterung der Acetylaminosäuren bereits bei Zimmertemperatur mit guter Ausbeute.

Zu der alkoholischen Lösung bzw. Suspension der Acetylaminosäure läßt man unter kräftigem Rühren und Kühlung mit Elektrolyse das Thionylchlorid zutropfen (Molverhältnisse: Säure/ $Al_2O_3/SOCl_2 = 1:12:1,2$). Es wird bei Zimmertemperatur bis zum vollständigen Auflösen der Acetylaminosäure weitergerührt und das Reaktionsgemisch 48 h stehen gelassen. Anschließend wird der Alkohol mit der Hauptmenge Chlorwasserstoff im Vakuum der Wasserstrahlpumpe entfernt (Badtemperatur $< 60^\circ C$). Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol aufgenommen und der restliche Chlorwasserstoff mit einer absoluten alkoholischen Lösung von Ammoniak als Ammoniumchlorid ausgefällt. Aus der filtrierten Lösung wird der Alkohol und der verbleibende ölige Rückstand im Vakuum fraktioniert. Ausbeuten durchschnittlich 80 %.

2.) Veresterung mit Kunstharzaustauschern als Katalysator. Viele synthetische Aufgaben lassen sich mit Ionenaustauschern lösen³⁾. Stark saure Kunstharzaustauscher, das sind gewöhnlich solche mit Sulfonsäure-Gruppen, dienen mit ausgezeichnetem Erfolg als Veresterungskatalysatoren⁴⁾. Die überraschend einfache Veresterung von Acetylaminosäuren mit Wofatit P sei als Beispiel beschrieben.

¹⁾ K. *Freudenberg* u. W. *Jakob*, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 101 [1941].
²⁾ M. *Brenner* u. W. *Huber*, Helv. chim. Acta 36, 1113 [1953].
³⁾ F. *Helfferich*, diese Ztschr. 66, 241 [1954].
⁴⁾ R. *Griessbach*, Chem. Techn. 5, 187 [1953].

a) Vorbehandlung des Wofatit P⁵⁾: Der lufttrockene Kunstharzaustauscher wird bis zu einer Korngröße von 0,1–0,3 mm zerkleinert und mehrere Stunden mit in NaOH digeriert. Nachdem er mit Wasser möglichst weitgehend alkalifrei gewaschen ist, wird er mehrere Male mit reiner in HCl behandelt. Darauf wird mit Wasser nachgewaschen, bis keine Cl-Ionen im Waschwasser nachweisbar sind. Der mit Methanol nachbehandelte und bei mäßiger Temperatur an der Luft getrocknete Wofatit kann nun ohne merkliche Verminderung seiner Aktivität wiederholt verwendet werden. (Sechsfache Wiederholung eines Ansatzes mit demselben Austauscher verminderte die Ausbeute praktisch nicht).

b) Veresterung: 1 Mol Acetylaminosäure (oder techn. Acylaminosäure-Gemisch) wird mit 40 g Wofatit P in 200 ml wasserfreiem Alkohol suspendiert. Unter kräftigem Rühren (es tritt sonst unangenehmes Stoßen auf) wird das Reaktionsgemisch 4–5 h im Sieden gehalten. Danach ist die Veresterung im allgemeinen beendet. Vom Austauscher wird abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen. Alkohol und Ester werden dann im Vakuum fraktioniert destilliert.

Die Ausbeuten betragen durchschnittlich 80–85 %. Bei Veresterung mit Isoamylalkohol wird diese Ausbeute auch bei längerem Erhitzen nicht erreicht.

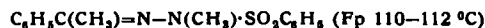
Die Veresterung unsubstituierter Aminosäuren gelingt nach diesem Verfahren nicht. Ursache ist wahrscheinlich die Blockierung der sauren Gruppen des Austauschers durch die basischen Gruppen der Aminosäuren.

Eingeg. am 11. März 1955 [Z 165]

Zur Darstellung von N-Alkyl-N-arylsulfohydrazonen

Von Prof. Dr. A. DORNOW und Dipl.-Chem. W. BARTSCH
Aus dem Institut für Organische Chemie der T. H. Hannover

In Verbindungen der allgem. Formel $R_1R_2C=N-NHSO_2Ar$ (I) hat die NH-Gruppe sauren Charakter. Sie läßt sich daher mit aliphatischen Diazoverbindungen alkylieren. So stellten wir z. B. aus dem Benzolsulfohydrazone des Acetophenons mit Diazomethan das Methyl-Derivat



her und erhielten aus p-Methoxy-acetophenon-benzolsulfohydrazone mit Phenylidiazomethan das benzylierte Produkt

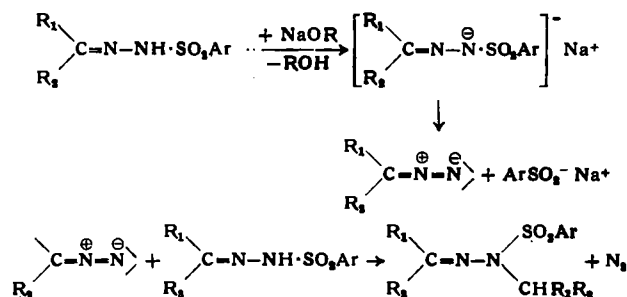


Wir haben festgestellt, daß Alkalisalze von Benzolsulfohydrazonen der Formel I, in denen wenigstens einer der Reste R aromatisch ist, beim Erwärmen in einem polaren Lösungsmittel in Alkalibenzolsulfonat und ein substituiertes Diazomethan zerfallen. Umsetzungen dieser Diazoverbindung während der Spaltung können dann zum Azin, Sulfon und bei Verwendung eines Alkohols als Lösungsmittel auch zum entspr. Äther führen. Ähnliche Ergebnisse bei der Umsetzung von p-Toluolsulfohydrazonen mit Alkali erhielten *Stevens* und *Bamford*¹⁾.

Wie wir fanden, kann aber die entstandene Diazoverbindung auch mit noch vorhandenem freiem Ausgangsprodukt reagieren, wobei N-alkyl-substituierte N-Arylsulfonyl-hydrazone der Formel



entstehen. Diese Verbindungen erhält man als Hauptprodukt, wenn während der Spaltung neben der entstehenden Diazoverbindung in möglichst hoher Konzentration freies Ausgangsprodukt vorhanden ist. Dies erreichten wir dadurch, daß wir entweder die freie Verbindung I mit etwa der äquivalenten Menge ihres Natriumsalzes in einem polaren Lösungsmittel erhitzen, bis die bald einsetzende Stickstoff-Entwicklung beendet war, oder dadurch, daß wir zu der erwärmten Lösung der freien Ausgangsverbindung I allmählich eine Lösung von Natriumalkoholat zutropfen ließen, solange sich noch Stickstoff entwickelte. Als Reaktionsmedium eignen sich Alkohole oder besser noch hydroxyl-freie polare Lösungsmittel, z. B. Acetonitril. Die erforderliche Temperatur ist von der Konstitution des Ausgangsstoffes abhängig. (Mit dem Benzolsulfohydrazone des o-Nitrobenzaldehyds (Id) ist die Reaktion schon bei Zimmertemperatur möglich).



⁵⁾ Farbenfabrik Wolfen.

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1952, 4735.