

## Intermetallische Phasen im System Mangan-Quecksilber

Von J. F. de WET

National Chemical Research Laboratory, Pretoria, Südafrika  
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<sup>1)</sup> die Formel  $Mn_2Hg_5$  angegeben. Guerler bezweifelt die Richtigkeit dieser Formel, da die Präparate durch Abpressen eines breiigen Amalgams gewonnen waren. Royce und Kahlenberg<sup>2)</sup> prüften bei sehr hohen Drücken ab und kamen ebenfalls zu der Formel  $Mn_2Hg_5$ ; oberhalb 86 °C zerstetzt 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 erkaltete 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 Wachstumsstellen ergab  $9,74 \pm 0,20\%$  Mn; da sich für  $Mn_2Hg_5$  9,88 % Mn berechnet, war somit die Existenz von  $Mn_2Hg_5$  bestätigt<sup>3)</sup>.

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  $\beta'$ -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 peritaktischen Temperatur und anschließende langsame Abkühlung konnten nach mehrtagigem 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.  $MnHg$  zerfällt aber nach mehreren Wochen in Mn-Oxyd und Hg.

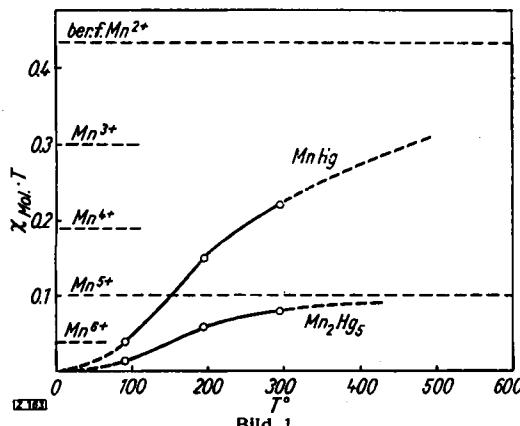


Bild 1  
Magnetisches Verhalten der Mangan-Quecksilber-Verbindungen

<sup>1)</sup> O. Prelinger, Mh. Chemie 74, 353 [1893].

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

<sup>3)</sup> 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  $\chi \cdot T$ -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  $\chi \cdot T$ -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; Fri. A. Kortländer 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.

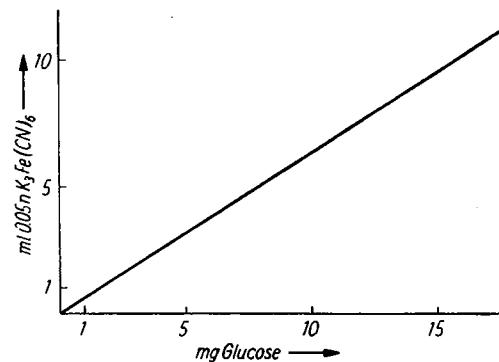
Eintrag am 7. März 1955 [Z 163]

## 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  $K_3Fe(CN)_6$  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 analyserein 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  $K_3Fe(CN)_6$  besteht. 1 ml 0,05 n  $K_3Fe(CN)_6$  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“.

Eintrag am 15. Februar 1955 [Z 162]

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

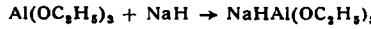
Von Prof. Dr. O. SCHMITZ-DUMONT  
und GÜNTHER BUNGARD

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)<sup>1)</sup> ist in absolv. Äther monomolekular löslich und zeigt darin selbst nach

<sup>1)</sup> O. Schmitz-Dumont, diese Ztschr. 62, 562 [1950].

<sup>2)</sup> O. Schmitz-Dumont u. V. Habernickel, Naturwiss. 39, 20 [1952].