

Das ζ -Methylmorphimethin, bis zu konstantem Gewicht getrocknet, zeigte in Alkohol $[\alpha]_D^{15} = 178^\circ$ ($c = 10.955$).

ζ -Methylmorphimethin-jodmethylat.

Dieses charakteristische Derivat des ζ -Methylmorphimethins kommt aus methyl- oder äthylalkoholischer Lösung beim Abkühlen oder Impfen in Form einer gallertähnlichen Masse heraus. Diese Beobachtung erinnert an die Krystallisation von Seifen und an gewisse Erscheinungen, welche bei den sogenannten flüssigen Krystallen wahrgenommen werden.

Hr. Prof. Linck teilte uns über die von ihm mit Hilfe des Polarisationsmikroskops beobachteten Erscheinungen freundlichst folgendes mit:

»Die alkoholhaltige erwärmte Schmelze erstarrt beim Erkalten gallertartig und zeigt unter dem Mikroskop im polarisierten Lichte zwischen + Nicols kräftige Doppelbrechung nach Analogie ausgetrockneter Gallerten, zum Teil mit deutlichem sphärolithischem Kreuz, zum Teil striemen- oder faserähnlich, zum Teil sehr unregelmäßig. An den Stellen mit sphärolithischem Kreuz sieht man nicht selten eine radiale Anordnung von Luft- oder Alkoholbläschen.«

Zur Analyse diente ein Präparat, das aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von Benzol abgeschieden worden war und, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, ein weißes Pulver vom unscharfen Schmelzpunkt ca. 180° darstellte. In wäßriger Lösung ergab sich $[\alpha]_D^{15} = -148^\circ$ ($c = 2.486$).

0.2693 g Subst. (bei 120° getrocknet): 0.1380 g AgJ.

$C_{19}H_{23}NO_3 \cdot CH_3J$. Ber. J 27.91. Gef. J 27.70.

Das Studium des Allopseudokodeins und seiner Derivate wird fortgesetzt.

551. H. Wedekind: Bemerkungen zu der Mitteilung von A. Binet du Jassoneix: Über die Darstellung und Eigenschaften der Manganboride MnB und MnB_2 .

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Hr. Binet du Jassoneix hat im letzten Heft dieser Berichte¹⁾ gelegentlich einer Mitteilung »Über die Darstellung und Eigenschaften der Manganboride MnB und MnB_2 « einige Behauptungen aufgestellt, die zu Mißverständnissen Veranlassung geben könnten und daher nicht unwidersprochen bleiben sollen.

¹⁾ Diese Berichte 40, 3193 [1907].

Hr. Binet du Jassoneix leitet seine Mitteilung mit der Bemerkung ein, daß meine Publikation über magneto-chemische Untersuchungen einen Gegenstand behandle, der der Hauptsache nach schon durch die Forschungen von Troost und Hautefeuille, sowie durch eigene Untersuchungen des Autors bekannt sei. Demgegenüber konstatiere ich zunächst, daß ich in der genannten Abhandlung nicht nur ferromagnetische Verbindungen des Mangans mit Bor, sondern auch solche mit Antimon und Phosphor beschrieben habe: mit diesen haben sich aber weder Troost und Hautefeuille, noch Binet du Jassoneix beschäftigt; der Ferromagnetismus von Manganphosphiden war bisher überhaupt nicht bekannt.

Was nun die Boride des Mangans betrifft, so kann man aus der Mitteilung des Hrn. Binet du Jassoneix den Vorwurf herauslesen, daß ich seine Priorität auf diesem Gebiete nicht genügend respektiert bzw. seine Ergebnisse nicht entsprechend gewürdigt hätte. Auch hiervon kann in keiner Weise die Rede sein, wie aus folgender Darlegung hervorgeht.

In Gemeinschaft mit K. Fetzner hatte ich im Laufe des Winters 1904/1905 ein Manganborid mit Hilfe des aluminothermischen Verfahrens dargestellt und war mit der näheren Untersuchung desselben bzw. mit Versuchen zur Darstellung von Manganboriden im elektrischen Ofen beschäftigt, als uns eine vom 26. Dezember 1904 datierte Mitteilung¹⁾ von Binet du Jassoneix »Über die Reduktion der Manganoxyde durch amorphes Bor und die Darstellung eines neuen Manganborides« zu Gesicht kam; wir sahen uns daher veranlaßt, im Märzheft der Berichte des Jahrgangs 1905 eine vorläufige Mitteilung über unsere bisherigen Versuche zu veröffentlichen. Um Kollisionen zu vermeiden, war eine Weiterführung unserer Untersuchungen nur in Richtung der aluminothermischen Versuche beabsichtigt, die mit der Darstellungsweise von Binet du Jassoneix nichts zu tun haben und überdies zu dem Borid MnB_2 führten, welches vor 20 Jahren zuerst von Troost und Hautefeuille bei der Einwirkung von Borsäure auf Mangancarbid beobachtet wurde und seitdem nicht näher untersucht ist. Der Gegenstand wäre damit wohl für uns erledigt gewesen, wenn Hr. Fr. Heusler-Dillenburg mich nicht darauf aufmerksam gemacht hätte, daß nach seinen Beobachtungen Mangan-Bor-Legierungen ferromagnetisch seien. Ich überzeugte mich davon, daß unsere Präparate ebenfalls diese Eigenschaft besitzen, und daß dieselben vor allen Dingen einen auffallend starken remanenten Magnetismus zeigen (ebenso auch das nach dem alumin-

¹⁾ Compt. rend. de l'Acad. d. sciences 139, 1209.

thermischen Verfahren dargestellte Manganantimonid); hierüber berichtete ich im Mai des Jahres 1905 auf der Jahresversammlung¹⁾ der »Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie« zu Karlsruhe, indem ich betonte, daß es sich hier um molekulare Eigenschaften bestimmter Verbindungen des Mangans handle. Im Januar 1906 erschien die ausführliche Mitteilung²⁾ von Binet du Jassoneix über die Reduktion der Manganoxyde durch Bor im elektrischen Ofen; in derselben wurden die interessanten ferromagnetischen Eigenschaften der Manganverbindungen nicht erwähnt. Erst im Juni vorigen Jahres trat Hr. Binet du Jassoneix mit einer Mitteilung über die magnetischen Eigenschaften der Bor-Mangan-Verbindungen hervor³⁾; dieselbe enthielt das wichtige Resultat, daß von den beiden Boriden nur das Monoborid Permeabilität aufweist, während das völlig reine Borid MnB_2 so gut wie unmagnetisch ist. Ich möchte hier hervorheben, daß ich diese Tatsache in meiner ersten Mitteilung über magnetochemische Untersuchungen eingehend gewürdigt (S. 1261) und auch Messungsergebnisse von Binet du Jassoneix (S. 1263) zitiert habe, so daß also kein Grund vorlag, meine früheren Angaben, die der vorläufigen Mitteilung⁴⁾ entstammen, nochmals zu korrigieren; ebenso steht es mit dem Versuch, das Bormangan für die Darstellung von Borwasserstoff zu verwenden, den ich selbst schon als gegenstandslos erkannt habe (vergl. S. 1264), welchen Hr. Binet du Jassoneix trotzdem noch einmal kritisieren zu müssen glaubt. Trotz dieses Eifers scheint Hr. Binet du Jassoneix die betreffende Arbeit nicht genau gelesen zu haben, denn er referiert unrichtiger Weise (S. 3196), es sei mir gelungen, die beiden Boride durch Behandlung von Schmelzen, die auf aluminothermischem Wege gewonnen waren, nach dem von ihm angegebenen Verfahren⁵⁾ zu erhalten. Hierzu habe ich zu bemerken, daß ich auf aluminothermischem Wege nur das Mangandiborid MnB_2 darstellen konnte; das Monoborid wurde seinerzeit nur zum Vergleich nach dem Verfahren von Binet du Jassoneix bzw. aus den Komponenten im elektrischen Ofen

¹⁾ Vergl. Ztschr. f. Elektrochem. 1905, 850; es wurden bereits einige nach der magnetometrischen Methode aufgenommene Magnetisierungskurven mitgeteilt.

²⁾ Vergl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35, 102.

³⁾ Vergl. Compt. rend. d. l'Acad. d. sciences 142, 1336.

⁴⁾ Hr. Binet du Jassoneix bringt an dieser Stelle ein unrichtiges Zitat; in der Ztschr. f. physik. Chem. habe ich niemals etwas über magnetische Verbindungen veröffentlicht.

⁵⁾ Die Operation — Behandlung des Rohprodukts mit Chlorwasserstoffgas bei mäßiger Rotglut — wurde von uns unabhängig ausgeführt.

dargestellt. Wenn es Hrn. Binet du Jassoneix nicht gelungen ist, mittels des aluminothermischen Verfahrens reine Boridpräparate darzustellen, so hat er dabei anscheinend ebenso viel Mißgeschick gehabt, wie ich bei der Trennung der beiden Boride¹⁾; ich habe schon in meiner ersten Mitteilung über magnetochemische Untersuchungen darauf hingewiesen (S. 1264), daß bei Einhaltung der von mir beschriebenen Vorsichtsmaßregeln das Reaktionsprodukt nicht mehr Aluminium bzw. Aluminiumverbindungen enthalten kann, als das nach Goldschmidt dargestellte Manganmetall, welches durchweg sehr rein ist. Tatsächlich enthielt das auf diesem Wege dargestellte Diborid 71.3—71.4 % Mangan, während eine Verbindung MnB_2 71.5 % Mangan verlangt. Das von uns angegebene Verfahren zeichnet sich durch Bequemlichkeit und Schnelligkeit aus. Das magnetische Monoborid kann ferner, wie ich kürzlich gezeigt habe, direkt aus einer Mischung der Komponenten bei der Temperatur des Leuchtgas-Sauerstoff-Geläses dargestellt werden.

Endlich bemängelt Hr. Binet du Jassoneix das von uns ausgeübte Aufschließverfahren mit Natriumsuperoxyd und meint, dasselbe sei überflüssig. Ich bin der Ansicht, daß es im Belieben jedes Chemikers steht, wie er seine Substanzen aufschließen will; uns hatte sich das Natriumsuperoxyd bei ähnlichen — zumeist schwieriger aufschließbaren — Verbindungen bewährt, so daß wir auch bei den Manganboriden nicht davon abgingen. Die Borbestimmung im Monoborid lieferte unter den von uns eingehaltenen Bedingungen brauchbare Resultate, womit die Vorzüge der Jones-Stockschen Methode in keiner Weise bestritten werden sollen.

Die Mitteilung von Hrn. Binet du Jassoneix in diesen »Berichten« enthält sachlich nichts, was nicht schon durch die Publikationen dieses Autors in französischen Zeitschriften bekannt geworden ist.

Tübingen, im August 1907.

¹⁾ Diese Schwierigkeit besteht weniger in der eigentlichen Trennung, als in der Beschaffung der verschieden zusammengesetzten Bor-Mangan-Schmelzen, zumal wenn man nicht über einen elektrischen Röhrenofen verfügt.