

löslich, wie die analogen Produkte bei 3, 6 und 7, kann aber gut unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 96—97°.

0.1044 g Subst.: 17.8 ccm N (20°, 766 mm).

$C_{18}H_{18}N_4$ . Ber. N 19.31. Gef. N 19.12.

Das Dicyanderivat von 8 schmilzt bei 90—91°.

0.1550 g Subst.: 25 ccm N (18°, 764 mm).

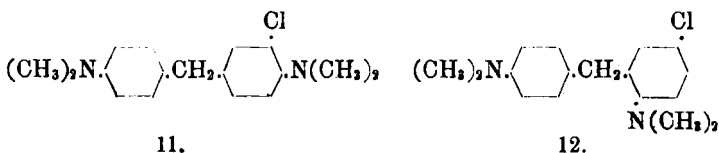
$C_{19}H_{20}N_4$ . Ber. N 18.42. Gef. N 18.64.

Die analoge, sich von 10 ableitende Verbindung endlich zeigte den Schmp. 120°, erweichte aber schon bei ca. 115°.

0.1628 g Subst.: 25 ccm N (15°, 760 mm).

$C_{19}H_{20}N_4$ . Ber. N 18.42. Gef. N 18.05.

Qualitativ überzeugten wir uns schließlich, daß 4.4'-Tetramethyldiamino-5-chlor-diphenylmethan (11) und 4.2'-Tetramethyldiamino-5'-chlor-diphenylmethan (12) sich an 5 und 7 in ihrem



Verhalten anschließen. Das Dicyanderivat aus 12 zeigte den Schmp. 157°, das Di-cyanmethyl-Produkt 105°, das Cyanomethyl-jodmethylat, für welches, wie bei 7, zwei Formeln in Betracht kommen, schmolz bei 141°.

0.1250 g Subst.: 9.65 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{19}H_{23}N_3ClJ$ . Ber. N 9.22. Gef. N 8.90.

#### 444. Siegfried Hilpert und J. Paunescu: Über Mangan-carbide und ihre Darstellung durch Erhitzen des Metalls im Methan-Strom.

[Aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1913.)

Eine Systematik der Metallecarbide auf chemischer Grundlage ist bisher noch nicht möglich; denn bei einer ganzen Reihe derartiger Verbindungen sind wir über die Konstitution des Moleküls ganz im unklaren, auch wenn die Stabilitätsverhältnisse in physiko-chemischer Hinsicht durchforscht sind. Immerhin kann man sich aus den vorliegenden Angaben der Literatur an der Hand des periodischen Systems eine gewisse Übersicht verschaffen. So stehen alle diejenigen

Metalle, deren Verbindungen mit Kohlenstoff mehr salzartige Substitutionsprodukte des Acetylens darstellen, in den beiden ersten Gruppen. Vom Methan leitet sich hier nur das Berylliumcarbid ab und daran anschließend das Aluminiumcarbid aus der 3. Gruppe. Hiermit ist jedoch die Reihe der Carbide zu Ende, deren Aufbau sich aus Zusammensetzung und Reaktion leicht ableiten läßt. Die Carbide der Erdmetalle besitzen zwar noch keinen Metall-Charakter, aber sie geben bei der Zersetzung mit Säuren verschiedene und teilweise hochmolekulare Kohlenwasserstoffe. Die carbid-bildenden Metalle der Gruppen 6—8 verlieren auch nach der Bindung des Kohlenstoffs nicht ihren metallischen Charakter und die hier auftretenden stöchiometrischen Verhältnisse, wie z. B.  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Mn}_3\text{C}$ , geben gar keinen Anhaltspunkt, ob diesen Verbindungen bestimmte Kohlenwasserstoffe zugrunde liegen. Vielleicht ist diese Frage überhaupt nicht lösbar, da die im metallischen Zustand auftretenden Verbindungen oft in valenzchemischer Hinsicht ganz absurde Atomverhältnisse aufweisen. Auch bei Verbindungen mit Metalloiden ist dies manchmal der Fall. So läßt sich in den Eisen- oder Nickel-sulfiden, die in elektrischer und optischer Hinsicht als metallisch charakterisierte Modifikationen bilden, der Schwefel durch Arsen ersetzen und zwar mit anscheinend gleicher Valenzbetätigung. Immerhin erschien doch der Versuch interessant, von Metallen der letzten Gruppen einfach zusammengesetzte Carbide herzustellen und sie auf ihre chemischen Reaktionen zu untersuchen. Für diesen Zweck bot die Mangan-Kohlenstoff-Reihe am meisten Aussicht auf Erfolg. Mangan ist stark elektropositiv und läßt sich mehr mit Kohlenstoff beladen als die anderen Metalle mit ähnlichen Eigenschaften.

Das stabile Carbid ist freilich auch hier kohlenstoffarm und nach der Formel  $\text{Mn}_2\text{C}$  zusammengesetzt. Es entsteht nach den übereinstimmenden Angaben von Moissan<sup>1)</sup>, le Chatelier<sup>2)</sup>, Stadeler<sup>3)</sup>, Ruff und Gersten<sup>4)</sup> beim Schmelzen des Metalls in Gegenwart eines Überschusses von Kohlenstoff. In gewissem Widerspruch hiermit steht eine weitere Angabe von Moissan<sup>5)</sup>, daß beim Schmelzen eines Gemisches von Manganoxydul und überschüssigem Kohlenstoff im Lichtbogen Carbide von 4—14.5 % C erhalten werden können. Es findet sich jedoch kein Hinweis, in welcher Weise die Rohprodukte aufgearbeitet sind und die Abwesenheit von Graphit festgestellt wurde. Daß überhaupt kohlenstoff-reichere Mangancarbide existieren, deuten Versuche von Gautier und Hallopeau<sup>6)</sup> an, die ein Carbid  $\text{MnC}_2$

<sup>1)</sup> A. ch. [7] 9, 320 [1896].    <sup>2)</sup> C. r. 122, 80.

<sup>3)</sup> Metallurgie 5, 260, 281 [1908].    <sup>4)</sup> B. 46, 400 [1913].

<sup>5)</sup> A. ch. [7] 9, 286.

<sup>6)</sup> C. r. 108, 806.

durch Erhitzen des Metalls im Schwefelkohlenstoff-Dampf als Nebenprodukt erhalten haben.

Wir benutzten zur Darstellung der Carbide eine Methode, die auch bei Wolfram und Molybdän<sup>1)</sup> zum Ziele geführt hat, nämlich die Behandlung des pulverigen Metalls mit kohlenstoff-haltigen Gasen. Für Mangan kam hier nur das Methan in Betracht, da Kohlenoxyd schon bei dunkler Rotglut stark oxydierend wirkt.

### Experimentelles.

Angewandt wurde ausschließlich Manganpulver, das aus dem Amalgam durch Abdestillieren des Quecksilbers bei 600° im Wasserstoffstrom dargestellt wurde. Das Produkt war völlig rein. (Bestimmung als  $\text{MnSO}_4$  99.96 % Mn.) Das Methan wurde aus Aluminiumcarbid hergestellt und gasanalytisch ebenfalls als rein befunden.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die gleiche, wie sie für die Darstellung der Molybdän- und Wolfram-carbide zur Anwendung gekommen ist.

Die Heizlänge des elektrischen Röhrenofens betrug 50 cm. Trotzdem haben wir dem zu carburierenden Mangan eine reduzierte Kupferspirale<sup>2)</sup> vorgelegt, um das Gas rascher auf die Ofentemperatur zu bringen. Ferner erwies es sich späterhin als zweckmäßig, hinter die Kupferspirale noch ein zweites Schiffchen mit Manganpulver einzuschalten, das einen doppelten Zweck erfüllte. Zunächst fing es die geringsten Spuren von Feuchtigkeit oder Sauerstoff weg; dann lud sich auf ihm ein gewisser Bruchteil des Kohlenstoffs aus dem Gas ab, so daß dieses dann nur noch Carbid bildete, nicht aber freien Kohlenstoff ausschied. Das zweite Schiffchen wurde besonders dann vorgelegt, wenn für manche Zwecke, z. B. magnetische Messungen, ganz reines Material mit niedrigem Kohlenstoffgehalt notwendig war.

Die analytische Bestimmung des Kohlenstoffs wurde durch Verbrennung mit feuchtem Sauerstoff bei mittlerer Rotglut und Absorption der Kohlensäure in einem Kaliapparat durchgeführt. Das Mangan wurde als  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  oder als Sulfat gewogen. Zum Abschlämmen von freiem Kohlenstoff diente Bromoform (vergl. weiter unten).

### Ergebnisse.

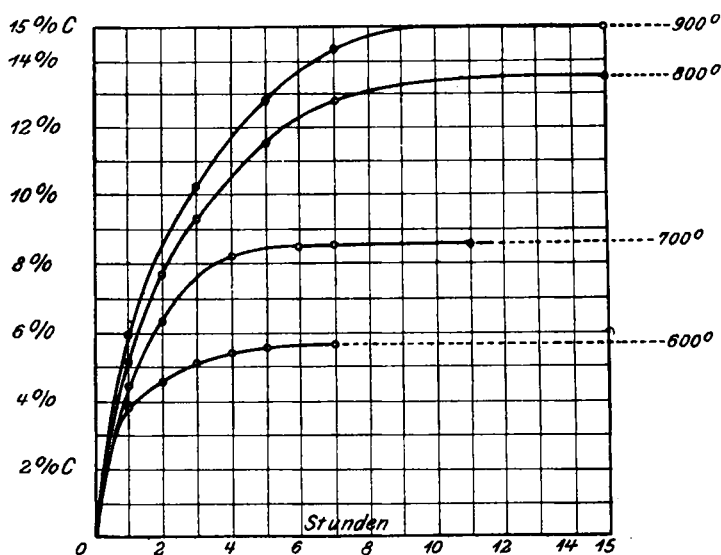
Darstellung der Carbide mit reinem Methan. Bei einer Versuchsdauer von 5 Stunden wurde zunächst der Einfluß der Temperatur auf die Carbidbildung untersucht. Bei 500° war die Einwirkung des Methans nicht merklich. Bei 600° betrug der Kohlenstoffgehalt 5 % und bei 700° 11.5 %. Bei den Produkten, welche bei Temperaturen von 800—1000° dargestellt waren, wurde eine sorg-

<sup>1)</sup> Hilpert und Ornstein, B. 46, 1669 [1913].

<sup>2)</sup> Auf dieser hat sich das Methan nie zersetzt.

fältige Abschlammung der leichteren Partikel mit Bromoform oder Methylenjodid vorgenommen, bis der Kohlenstoffgehalt konstant wurde. Die Analysenwerte der einzelnen Proben schwankten stets zwischen 25 und 28 % C (berechnet für  $\text{Mn}_2\text{C}_3$  25.35 %, für  $\text{MnC}_2$  30.38 % C). Im allgemeinen ist die Trennung von Carbid und Kohle nach dem spezifischen Gewicht, obschon sie vielfach angewandt wurde, zu gefährlich, als daß ganz bestimmte Schlüsse auf die Prozentzahl des gebundenen Kohlenstoffs gezogen werden könnten. Wahrscheinlich ist wohl  $\text{Mn}_2\text{C}_3$  das kohlenstoffreichste Carbid.

Darstellung der Carbide mit Methan-Wasserstoff-Gemischen. Bei der intensiven Wirkung des reinen Methans war die Möglichkeit gegeben, daß kleine Diskontinuitäten in der Geschwindigkeit der Kohlenstoff-Aufnahme, welche durch das Auftreten bestimmter Verbindungen verursacht werden konnten, nicht genügend zum Vorschein kamen. Wir mischten daher dem Methan das gleiche Volumen Wasserstoff bei; das hatte noch den Vorteil, daß wir auch bei höheren Temperaturen die Abscheidung von freien Kohlenstoff weniger zu befürchten hatten. Die Resultate sind in Fig. 1 graphisch dargestellt (Abszisse: Zeit in Stunden; Ordinate: Prozente aufgenommenen Kohlenstoffs).



Berechneter Kohlenstoffgehalt für:

$\text{MnC}$  17.94,  $\text{Mn}_3\text{C}_2$  12.7,  $\text{Mn}_2\text{C}$  9.85,  $\text{Mn}_3\text{C}$  6.83 %.

Wie die Zeichnung deutlich zeigt, trat bei jeder Temperatur schließlich ein Gleichgewichtszustand ein, der aber nicht ein einziges Mal mit

einem einfachen Atomverhältnis zusammen fiel. Der einem Carbid  $\text{Mn}_2\text{C}$  entsprechende Kohlenstoffgehalt (17.94%) konnte nicht ganz erreicht werden. Besonders merkwürdig ist auch die Tatsache, daß das Carbid  $\text{Mn}_3\text{C}$  hier gar nicht hervortritt. Augenscheinlich bilden die verschiedenen Carbide homogene feste Lösungen, ein Fall; in dem Diskontinuitäten bei der Zusammensetzung von Verbindungen nicht notwendig auftreten müssen. Daß Mangan und das Mangancarbid  $\text{Mn}_2\text{C}$  Mischkrystalle bilden, ist bereits von Stadeler festgestellt worden. Aus dem Eintritt eines Gleichgewichtszustandes aber folgt, daß es sich nicht um die Ablagerung von freiem Kohlenstoff handelt, die kontinuierlich weitergehen würde.

Bei der Durchführung dieser Versuche beobachteten wir, daß mitunter ohne Änderung der äußeren Bedingungen die Carbidbildung völlig ausblieb. Verschiedene Korngröße des Mangans kommt als Ursache nicht in Betracht. Wir konnten sogar einmal aus dem Amalgam das Quecksilber im Methanstrom abdestillieren, ohne daß die geringste Menge Kohlenstoff aufgenommen wurde. Die Temperatur wurde hierbei bis  $750^\circ$  gesteigert, wo sonst über 10% C gebunden worden waren. Es gelang uns jedoch schließlich, wieder die alten Versuche zu reproduzieren, als wir dem frischen Mangan geringe Mengen früher dargestellten Carbids beimengten. Ferner zeigte sich, daß die Hemmungen aufgehoben wurden, wenn die Temperatur über  $800^\circ$  hinaus gesteigert wurde. Hieraus ergab sich der zweite Weg zur Einleitung der Carbidbildung, nämlich rasche Erhitzung auf ca.  $900^\circ$  zu Anfang des Versuchs und dann wieder Abkühlung auf die beabsichtigte Dauertemperatur.

Daß bei der Zersetzung eines Gases unter Ausscheidung eines festen Körpers dieser selbst katalytisch beschleunigend wirkt, haben die grundlegenden Untersuchungen von Stock, Gomolka und Heynemann<sup>1)</sup> am Antimonwasserstoff gezeigt. Bei der Carbidbildung am Methan liegt der Fall insofern eigentümlich, als auch der chemisch gebundene Kohlenstoff als Kern für die weitere Zersetzung dient, und daß der Fortschritt der Reaktion nicht nur in dem carbidhaltigen Partikel, sondern auch in seiner Umgebung erfolgt. Wir haben noch weitere Versuche mit Eisen als Katalysator ausgeführt, über die demnächst berichtet werden soll.

Eigenschaften der Mangan-carbide. Äußerlich wurde das Mangan durch die Aufnahme des Kohlenstoffs wenig verändert; erst bei höheren Gehalten wurden die Präparate dunkler. Sehr charakteristisch ist jedoch das Verhalten gegen verdünnte Salz- oder

<sup>1)</sup> B. 40, 532 [1907].

Schwefelsäure. Bis zu einem Gehalt von 8 % C lösten sich die Carbide ohne Rückstand auf unter Entwicklung eines Gases, daß nach der analytischen Untersuchung fast den gesamten Kohlenstoff als Methan<sup>1)</sup>, sehr wenig Äthylen und kein Acetylen enthielt. Bei Gehalten über 8% Kohlenstoff fand stets die Abscheidung von fettigen Substanzen und schwammiger Kohle statt, welche die einzelnen Partikel umhüllte und die Zersetzung verlangsamte. Nun könnte ein Carbid  $Mn_3C$  (9.8 % C) bei der Zersetzung mit Säuren noch glatt Methan liefern:  $Mn_3C + 4 HCl = 2 MnCl_2 + CH_4$ .

Es muß also hier der Kohlenstoff prinzipiell anders gebunden sein als im Aluminiumcarbid. Die noch höher gekohlten Carbide schieden beim Lösen den größten Teil des Kohlenstoffs in freier Form und als paraffinartig fette Masse aus, während auch hier ungesättigte Kohlenwasserstoffe kaum auftraten. So ergab ein Carbid mit 11.5% C beim Behandeln mit Salzsäure ein Gas, das aus 66.6 % Wasserstoff, 27.3 % gesättigten und 6.1 % ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestand. Es existiert demnach wahrscheinlich auch kein Derivat des Äthylens oder Acetylens, wenigstens nicht mit den Eigenschaften, die man am Acetylenkupfer usw. beobachtet.

Für eine Erklärung dieses Verhaltens der Mangancarbide gibt es verschiedene Möglichkeiten. Zunächst kann man annehmen, daß überhaupt keine Verbindungen, sondern feste Lösungen von Kohlenstoff in Mangan resp. dem Carbid,  $Mn_3C$ , vorliegen. Das ist nicht wahrscheinlich. Zunächst bilden im allgemeinen Elemente mit so verschiedenen Eigenschaften und Schmelzpunkten wie Mangan und Kohlenstoff jedenfalls bei tieferen Temperaturen nicht einfache feste Lösungen; dann wird beim Schmelzen von Mangan mit Kohlenstoff von dem letzteren nur so viel aufgenommen, bis die Zusammensetzung  $Mn_3C$  erreicht ist. Bei dieser Temperatur wird also kein Kohlenstoff weiter gelöst, und es ist nicht zu erwarten, daß die Löslichkeit mit sinkender Temperatur zunimmt. Andererseits läßt sich aus dieser Tatsache folgern, daß die von uns bei 900° dargestellten hochprozentigen Carbide bei der Schmelztemperatur des Carbids  $Mn_3C$  instabil sind.

Man kann ferner mit Kauffmann<sup>2)</sup> an »eine verhältnismäßig lockere Verkettung der Atome nur durch einzelne Valenzbündel« denken. Vielleicht wird man den Tatsachen am meisten gerecht, wenn man annimmt, daß die Zusammensetzungen  $Mn_3C$ ,  $MnC$  usw. nicht den einfachen Molekülen, sondern hohen Polymeren entsprechen, daß in den

<sup>1)</sup> Sehr wahrscheinlich waren noch höhere Homologe des Methans vorhanden, die wir jedoch bisher nicht trennen konnten.

<sup>2)</sup> Die Valenzlehre, Stuttgart 1911, S. 430.

Carbiden also bereits längere Kohlenstoffketten vorhanden sind<sup>1)</sup>. Beim Lösen in Säuren wird der Komplex gesprengt; aber eine vollständige Reduktion oder Aufspaltung der Kette tritt natürlich nur schwer ein.

Gegen feuchte Luft waren die Carbide mit niedrigem Kohlenstoffgehalt (bis ca. 7% C) ziemlich beständig<sup>2)</sup>, während die hochgekohlten Produkte nach 3 Wochen starke Braunstein-Bildung aufwiesen, was mit den Beobachtungen von Moissan übereinstimmt. Gleichzeitig war auch der Kohlenstoff stark verflüchtigt. Beim Erhitzen in trockenem Sauerstoff auf 700° verbrannten die Produkte bis ca. 7% C vollständig. Höher gekohlte Carbide gaben nur einen kleinen Teil des Kohlenstoffs ab, wurden aber vollständig oxydiert, als der Sauerstoff vorher angefeuchtet war.

Eine eigentümliche Erscheinung ist die Flüchtigkeit des Mangans in der Methan-Atmosphäre, die schon bei 800° sehr bemerkbar wurde. Das verdampfte Metall setzte sich als Carbid an den Rohrwandungen und dem Schutzrohr des Thermoelements als schwarze festhaftende Schicht ab. Wenn längere Zeit zwischen 900° und 1000° gearbeitet wurde, zerfraß das Mangan das Porzellanrohr und führte mehrmals die völlige Zerstörung des Ofens herbei. Dieselbe Erscheinung wurde auch bei der Herstellung der Wolframcarbide im Kohlenoxydstrom beobachtet, und möglicherweise beruht sie auf der Bildung einer lockeren Verbindung des Metalls mit dem Gase.

### Magnetische Eigenschaften und elektrische Leitfähigkeit.

Wie viele Manganverbindungen mit metallischem Charakter, zeigen auch die Carbide ferromagnetische Eigenschaften. Sie traten bereits bei 1% C deutlich auf, erreichten bei ca. 4% C ihr Maximum<sup>3)</sup> und wurden bei der Zusammensetzung  $Mn_3C$  sehr schwach. Eine genaue Festlegung des Maximums war wegen der pul-

<sup>1)</sup> Auch das Carbid  $Fe_3C$  löst sich nicht glatt in verdünnten Säuren, sondern scheidet zugleich fettige Kohle ab. Das verschiedene Verhalten des Mangancarbids erklärt sich leicht durch den positiveren Charakter des Metalles und die raschere Entwicklung von Wasserstoff.

<sup>2)</sup> Nach Stadeler (l. c.) zerfielen alle Schmelzen mit über 3% C unter Wasser sofort, an der Luft nach einigen Tagen durch Oxydation. Selbst gasdichte Gefäße wurden durch die (also unter Ausschluß von Feuchtigkeit stattfindende) Gasentwicklung gesprengt. Von unseren Produkten hat keines diese Eigenschaften gezeigt. Möglicherweise beruhen diese Unterschiede darauf, daß die Präparate von Stadeler, die im Stickstoffstrom geschmolzen wurden, Nitrid enthielten.

<sup>3)</sup> Der Vergleich wurde durch ballistische Messung durchgeführt.

verigen Beschaffenheit der Produkte und der dadurch verursachten Schwierigkeit der Messung nicht möglich. Anscheinend lag es bei einem Atomverhältnis  $\text{Mn}:\text{C} = 5:1$ . Sicherlich existieren aber noch manganreichere (wenn auch instabile) Verbindungen; denn das Auftreten ferromagnetischer Eigenschaften lediglich durch Bildung fester Lösungen ist nicht wahrscheinlich und auch nicht beobachtet worden<sup>1)</sup>. Es sei noch bemerkt, daß auch mehrtägiges Altern bei  $180^\circ$  keine Änderung hervorbrachte. Alle Carbide mit über 7 % C waren nicht ferromagnetisch, auch nicht nach den Alterungsversuchen, die in siedendem Anilin über 40 Stunden lang durchgeführt wurden.

Die Pulverform machte natürlich auch die genaue Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit unmöglich. Sie war jedoch auch bei den hochprozentigen Carbiden noch von der Größenordnung der Metalle.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurde festgestellt, daß beim Behandeln von feinpulverigem Mangan mit Methan oder Gemischen desselben mit Wasserstoff zwischen  $600\text{--}900^\circ$  Carbide entstehen.

2. In reinem Methan wurden Carbide mit über 20 % C dargestellt, mit Gemischen gleicher Volumen Wasserstoff und Methan Carbide bis 15 % C.

3. Die für verschiedene Temperaturen festgestellten Sättigungsgrenzen lagen nicht bei einfachen Atomverhältnissen.

4. Aus dem Verhalten gegen Säuren wurde gefolgert, daß die Carbide nicht Derivate einfacher Kohlenwasserstoffe sind, wie z. B. Calcium- und Aluminiumcarbid.

5. Die magnetischen Eigenschaften wurden auf ihre Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt untersucht.

#### 445. Kasimir Fajans und Paul Beer:

##### Das Verhalten der Radio-elemente bei Fällungsreaktionen.

(Eingegangen am 23. Oktober 1913.)

#### 1. Einleitung.

Die Frage nach dem Verhalten der Radioelemente bei Fällungsreaktionen beansprucht aus mehreren Gründen ein gewisses Interesse. Erstens ist es wichtig, bei Trennungsversuchen einer größeren Zahl von Radioelementen voraussehen zu können, wie sich die einzelnen

<sup>1)</sup> Vergl. S. Hilpert, Jahrbuch für Radioaktivität und Elektronik 10, 414 ff. [1913].