

{Bis-[4-äthoxy-phenyl]-guanyl}-{4-[(β-diäthylamino-carb-äthoxy)-phenyl]-amino}-methan.

Die aus 3 g Novocain durch wäßr. Ammoniak gefällte Base wird mit 3 g {Bis-[4-äthoxy-phenyl]-guanyl}-chlormethan in absol. Alkohol gelöst. Man gibt nun 2 g Natriumbicarbonat zu und erwärmt unter häufigem Umschütteln 2 Stdn. auf 40°. Die von Natriumbicarbonat bzw. von entstandenem Kochsalz abfiltrierte, im Vak. eingeeengte Lösung wird in der Eis-Kochsalz-Kältemischung zur Krystallisation gebracht. Der sich in feuchtem Zustand an der Luft leicht verfärbende Stoff bleibt in trockenem Zustand rein weiß. Schmp. 114°. Ausb. 84 %.

32.8 mg Sbst.: 84.4 mg CO<sub>2</sub>. 21.5 mg H<sub>2</sub>O. — 8.24 mg Sbst.: 0.745 ccm N<sub>2</sub> (21°, 755 mm).

C<sub>31</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (532.3). Ber. C 69.89, H 7.57, N 10.53. Gef. C 70.16, H 7.33, N 10.43.

## 217. Wilhelm Klemm: Magnetochemische Untersuchungen, XLV. Mitteil.\*): Die Konstitution der basischen Wismutpermanganate, beurteilt auf Grund ihres magnetischen Verhaltens\*\*).

(Nach Messungen von J. Oryschkewitsch.)

[Aus d. Institut für Anorgan. Chemie d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 4. November 1942.)

Von Fr. Hein und H. Holzapfel\*\*) sind kürzlich basische Wismutpermanganate hergestellt worden. Die Autoren erhielten aus BiOClO<sub>4</sub> und Alkalipermanganat als Hauptprodukt ein basisches Diwismutpermanganat Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(OH)MnO<sub>4</sub> + 1.5H<sub>2</sub>O, das beim Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in das entsprechende 1/3-Hydrat überging. Beim Stehenlassen der Fällung unter der Reaktionslösung, besser beim Erhitzen im Wasserbad, wandelt sich das Präparat um, seine permanganatähnliche Farbe geht in Schwarz über und es entsteht ein basisches Triwismutpermanganat der Bruttozusammensetzung Bi<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>.

Über die Konstitution dieser Verbindungen läßt sich auf Grund der Bruttoformel allein kein eindeutiges Bild gewinnen. Vor allem ist nur für die Diverbindung einigermaßen sichergestellt, daß 3-wertiges Wismut und 7-wertiges Mangan vorliegen; denn diese Verbindung sieht nicht nur permanganatähnlich aus, sie löst sich auch in geringem Umfang mit rosa Farbe in Wasser. Anders ist es bei der Triverbindung. Dieser Stoff ist schwarz und in Wasser unlöslich. Hier ist es durchaus möglich, daß Wismut zur 5-wertigen Form oxydiert worden ist, während das Mangan eine niedrigere Wertigkeit besitzt. Einen Hinweis darauf, daß so etwas grundsätzlich möglich ist, sehen Hein und Holzapfel in der Tatsache, daß alkalische Suspensionen von BiOOH mit Alkalipermanganat sofort Grünfärbung ergeben. Es kommen demnach für die Triverbindung auch Formulierungen wie Bi<sub>5</sub><sup>III</sup>Bi<sup>V</sup>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>(Mn<sup>VI</sup>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bzw. Bi<sub>3</sub><sup>III</sup>Bi<sub>3</sub><sup>V</sup>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>(Mn<sup>IV</sup>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> oder auch Bi<sup>III</sup>Bi<sub>2</sub><sup>V</sup>O<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(Mn<sup>III</sup>O<sub>4</sub>) in Frage.

Da bereits von Hein und Holzapfel darauf hingewiesen wird, daß diese Frage durch magnetische Untersuchungen zu entscheiden ist, haben

\*) XLIV. Mitteil.: W. Klemm u. K. H. Raddatz, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **250**, 207 [1942].

\*\*) Vergl. Fr. Hein u. H. Holzapfel, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **248**, 77 [1941].

wir uns dieser Frage angenommen. Ihre Durchführung war uns dadurch wesentlich erleichtert, daß Herr Prof. Hein in liebenswürdiger Weise die von uns benötigten Präparate in besonderer Reinheit herstellen ließ und zu unserer Verfügung stellte.

Die magnetische Beurteilung des Wertigkeitszustandes in den basischen Wismutpermanganaten ergibt sich auf Grund folgender Überlegung: Sowohl  $\text{Bi}^{3+}$  als auch  $\text{Bi}^{5+}$  besitzen eine abgeschlossene Elektronenkonfiguration, haben also beide das magnetische Moment Null. Das Permanganat-Ion mit 7-wertigem Mangan besitzt ebenfalls das magnetische Moment Null. Allerdings tritt hier infolge hochfrequenter Glieder ein temperaturunabhängiger Paramagnetismus auf; dieser ist jedoch klein ( $\chi_{\text{mol}} \sim +90 \times 10^{-6}$ )<sup>1)</sup> und rechnerisch leicht auszuschalten. Das Manganat-Ion dagegen besitzt ein magnetisches Moment von 1.73 Magnetonen<sup>2)</sup>. Diesem Moment würden folgende Molsusceptibilitäten entsprechen: bei 293° abs.  $+1275 \times 10^{-6}$ , bei 195° abs.  $+1920 \times 10^{-6}$  und bei 90° abs.  $+4170 \times 10^{-6}$ . Noch wesentlich größer wären die Momente für 4-wertiges und 3-wertiges Mangan (3.87 bzw. 4.90 Magnetonen).

Tafel 1.  
Magnetische Messungen an  $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{OH})_2\text{MnO}_4$ .

	T°	$\chi_g$ bei $H_{\text{max.}}$ (in Gauß)			$\chi_g$ extrap. f. $H = \infty$	$\chi_{\text{mol.}}$		% $\text{Mn}^{6+}$
		2580	4050	5040		gef.	korrt.	
Präp. I	294	0.40 <sub>3</sub>	0.35 <sub>7</sub>	0.33 <sub>3</sub>	0.25	210	260	20
	195	0.56 <sub>1</sub>	0.51 <sub>0</sub>	0.48 <sub>0</sub>	0.40	330	380	20
	90	1.02 <sub>5</sub>	—	1.01 <sub>2</sub>	0.97	800	850	20
Präp. II	294	0.15 <sub>3</sub>	0.14 <sub>7</sub>	0.14 <sub>6</sub>	0.13 <sub>8</sub>	110	160	13
	195	0.27 <sub>6</sub>	0.26 <sub>4</sub>	0.25 <sub>5</sub>	0.23	190	240	12
	90	0.66 <sub>5</sub>	0.64 <sub>5</sub>	0.64 <sub>4</sub>	0.62	510	560	13

Die Untersuchung der besonders interessierenden Triwismutverbindung ergab die in der Tafel 1 wiedergegebenen Werte. Wie man sieht, waren namentlich die Susceptibilitäten des Präparats I deutlich feldstärkenabhängig, sie enthielten also eine geringe ferromagnetische Verunreinigung. Immerhin war diese nicht so groß, daß sie nicht durch Extrapolation auf die Feldstärke  $\infty$  hätte eliminiert werden können. Die dann erhaltenen Werte waren noch für den Diamagnetismus der verschiedenen Ionen ( $-140 \times 10^{-6}$ ) sowie für den Paramagnetismus des  $\text{MnO}_4$ -Ions ( $+90 \times 10^{-6}$ ) zu korrigieren.

Die so erhaltenen korrigierten Werte sollten Null sein, falls ein Permanganat vorlag. Das ist nahezu der Fall, so daß damit bewiesen ist, daß im wesentlichen Permanganat und damit dreiwertiges Wismut vorliegt.

Zu klären sind noch die geringen, mit fallender Temperatur zunehmenden Paramagnetismuswerte. Man könnte schließen, daß doch in gewissem Umfang ein Übergang in das Manganat und eine Oxydation des Wismuts stattgefunden hätte. Der Gehalt an 6-wertigem Mangan würde bei Präparat I 20%, bei Präparat II 13% betragen. Diese Auffassung hat jedoch wenig

<sup>1)</sup> Vergl. dazu W. Tilk u. W. Klemm, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **240**, 355 [1939].

<sup>2)</sup> Vergl. K. A. Jensen u. W. Klemm, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **237**, 47 [1938].

Wahrscheinlichkeit für sich; denn wenn wirklich in den Präparaten eine partielle Oxydation-Reduktion zwischen Wismut und Permanganat stattgefunden hätte, so sollte man erwarten, daß diese temperaturabhängig wäre. Zum anderen ist es wenig wahrscheinlich, daß ein solches Oxydations-Reduktions-Gleichgewicht bei zwei verschiedenen Proben bei verschiedenen Gehalten läge. Wir halten es daher für wahrscheinlich, daß der beobachtete geringe Paramagnetismus davon herrührt, daß die Präparate wenig haltbar sind und zur Zeit der Messung, d. h. also einige Tage nach der Darstellung, bereits etwas zersetzt waren. Die Zersetzungsgrade können dabei viel niedriger sein, als der Tafel entspricht, denn andere Wertigkeitsstufen des Mangans besitzen viel höhere Suszeptibilitäten als das 6-wertige Mangan.

Tafel 2.  
Magnetische Messungen an  $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{MnO}_4$ -Hydraten.

	T°	$\chi_g$ bei $H_{\text{max.}}$ (in Gauß)			$\chi_g$ extrap. f. $H = \infty$	$\chi_{\text{Mol.}}$		% $\text{Mn}^{6+}$
		2580	4050	5040		gef.	kor.	
$\frac{1}{3}$ -Hydrat	292	0.18	—	0.18	0.18	110	150	12
1.5-Hydrat	290	0.21 <sub>2</sub>	0.19 <sub>3</sub>	0.18 <sub>2</sub>	0.15	90	140	11
	195	0.34 <sub>0</sub>	0.32 <sub>8</sub>	0.31 <sub>4</sub>	0.28	170	220	11
	90	0.57 <sub>4</sub>	0.54 <sub>4</sub>	0.51 <sub>3</sub>	0.46	280	330	8

Die zur Erklärung des geringen Paramagnetismus der Triverbindung gegebene Auffassung wird bestätigt durch das Verhalten der Diwismutverbindung. Für diese kann ja, wie bereits betont, kaum ein Zweifel bestehen, daß es sich um ein wahres Permanganat handelt. Trotzdem zeigte sich bei beiden von uns untersuchten Präparaten dieser Verbindung (vergl. Tafel 2), gleichgültig ob es sich um das 1.5- oder  $\frac{1}{3}$ -Hydrat handelt, ein Paramagnetismus der gleichen Größenordnung, wie er bei dem Präparat II der Triverbindung gefunden wurde. Die Zunahme des Paramagnetismus mit fallender Temperatur ist ganz ähnlich. Ferner war es hier ganz besonders deutlich nachzuweisen, daß es sich um den Einfluß von Zersetzungsprodukten handelt. Als nämlich das gleiche Präparat, das frisch einen  $\chi_{\text{Mol}}$ -Wert von  $+150 \times 10^{-6}$  gezeigt hatte, nach etwa 10 Monaten noch einmal gemessen wurde, war der  $\chi_{\text{Mol}}$ -Wert bei Zimmertemperatur auf  $3200 \times 10^{-6}$  und bei  $-183^\circ$  auf  $9600 \times 10^{-6}$  gestiegen, was einem Moment von 2.8 Magnetonen, d. h. also 5-wertigem Mangan bzw. einem Gemisch von 6- und 4-wertigem Mangan entsprechen würde. Hiermit ist bewiesen, daß sich die Wismutpermanganate langsam zersetzen, wobei stark magnetische Verbindungen, offenbar mit niederen Wertigkeitsstufen des Mangans entstehen.

Zusammenfassend läßt sich demnach feststellen, daß es sich bei den von Hein und Holzapfel hergestellten basischen Wismutpermanganaten um wahre Permanganate handelt. Die Verbindungen sind jedoch unbeständig und zersetzen sich allmählich, wobei stark paramagnetische Zersetzungsprodukte entstehen. Die nähere Untersuchung des Verlaufes dieser Zersetzungsreaktion lag außerhalb des Rahmens dieser Untersuchung.

Hrn. Prof. Dr. Hein danke ich verbindlichst für die Unterstützung dieser Untersuchung durch die Überlassung von Präparaten.