11. *Die Magnetisierbarkeit der Mangansalze;* *von R. H. Weber.*

1. Die Beziehung, die zwischen der Magnetisierungszahl eines Metalles und der reinen Salze besteht, gehört zu den Fragen, die noch sehr der Klärung bedürfen, und gerade bei den Salzen, von denen man eine Lösung deshalb am ehesten hoffen könnte, weil bei ihnen das Kation magnetisch das Anion so weit überwiegt, daß man von letzterem ganz absehen kann, bei den Salzen der Eisengruppe scheinen diese Beziehungen besonders kompliziert zu sein. Daß eine Beziehung vorliegt, unterliegt wohl kaum einem Zweifel. Das kann schon daraus geschlossen werden, daß die ferromagnetischen Metalle Cr, Mn, Fe, Co, Ni weitaus die stärkst magnetisierbaren Salze liefern. Die Magnetisierungszahlen steigen bei den Salzen sowohl, wie bei den Metallen vom Cr an und fallen nach dem Ni wieder ab.¹⁾ Die Schwierigkeit, die man darin sehen könnte, daß das Maximum der Magnetisierbarkeit der fünf Metalle beim Eisen, das der entsprechenden Salze aber beim Mangan liegt, wird vielleicht durch die wichtige Entdeckung von Fr. Heusler²⁾ erklärt und auf die mit verschiedener Wertigkeit verbundenen Modifikationen des Mangans zurückzuführen sein.

Hr. Heusler findet, daß seine Mangan-Aluminiumbronzen dann das Maximum der Magnetisierbarkeit besitzen, wenn Mangan und Aluminium im Verhältnis ihrer Atomgewichte in der Legierung enthalten sind und er vermutet, daß Mn-Al die Rolle eines in Kupfer gelösten Salzes vertritt. Danach müßte das Mangan als dreiwertiges Element und damit in einer Modifikation auftreten, die stark magnetisierbar wäre.

1) St. Meyer, Wied. Ann. **68**. p. 325. 1899; **69**. p. 236. 1899; O. Liebknecht u. A. P. Wills, Ann. d. Phys. **1**. p. 178. 1900.

2) F. Heusler, Schriften der Gesellsch. zur Bef. der ges. Naturwissensch. zu Marburg. **13**. 5. Abt. p. 237. 1904.

Gerade die Mangansalze sind aber bisher noch nicht untersucht worden, weil sie schwer herzustellen sind und außerordentlich leicht in Manganosalze oder Superoxyd zerfallen.

Die Manganosalze sind vielfach untersucht. Ihr Molekularmagnetismus (bezogen auf ein Grammolekül im Kubikzentimeter) beträgt nach Liebknecht und Wills im Mittel 0,0152.¹⁾ Von Verbindungen des vierwertigen Mangans ist das Mangansuperoxyd von St. Meyer untersucht. Seine Magnetisierbarkeit beträgt 0,00238²⁾, ist aber wesentlich kleiner als die der Mangansalze, die, wie erwähnt, in der Reihe aller Salze die erste Stelle einnimmt. Die Oxyde nehmen aber öfters eine exzeptionelle Stelle ein. Die Übereinstimmung in den Magnetisierungszahlen, die man bei den verschiedenen Salzen des gleichen ferromagnetischen Metalles bei gleicher Wertigkeit desselben findet (die Ferrisalze höchstens ausgenommen) scheint sich auf die Oxyde nicht zu erstrecken. Wir dürfen also einwandfrei den Wert des Mangansuperoxyds nicht heranziehen.

Tun wir es versuchsweise doch, so liegt der Schluß nahe, daß das reine Mangan der vier- oder mehrwertigen Modifikation entspricht und daß es in den Heuslerschen Legierungen in die dreiwertige übergeführt wird.

Die dreiwertige Modifikation müßte dann eine stark magnetisierbare sein. Und das zu untersuchen ist die Aufgabe, die ich mir im folgenden gestellt habe.

Daß mit der Wertigkeit eines Metalles die Magnetisierbarkeit veränderlich ist, ist wiederholt beobachtet worden. Nach Liebknecht und Wills haben die Ferrosalze eine kleinere Magnetisierbarkeit als die Ferrisalze. Bei den Chromsalzen hat G. Quincke³⁾ das umgekehrte Verhalten beobachtet. Die Chromosalze haben eine größere Magnetisierbarkeit als die Chromisalze. Dieses Verhalten, das die Chromsalze zeigen, muß man erwarten, wenn man die Verhältnisse sich dadurch zu erklären versucht, daß man annimmt, die anionischen Gruppen setzen die den Kationen an sich zukommende Mag-

1) l. c. p. 186.

2) l. c., Wied. Ann. **69**, p. 240. 1899. St. Meyer gibt seine Zahlen bezogen auf einen Liter an.

3) G. Quincke, Wied. Ann. **24**, p. 347. 1885.

netisierbarkeit herunter. Die Eisensalze würden dann als anomal zu bezeichnen sein.

2. Die Magnetisierbarkeit wird allgemein durch die Suszeptibilität κ gemessen, die zu der Permeabilität μ in der Relation

$$\mu = 1 + 4\pi\kappa$$

steht. Der Molekularmagnetismus i_m ist die Suszeptibilität eines chemischen Körpers, der sich in solcher Verdünnung im Vakuum befindet, daß ein Grammatom des Kations einen Kubikzentimeter erfüllt. Das ist in der Tat die Definition des Molekularmagnetismus, die Liebknecht und Wills ihrem absoluten Werte von i_m zugrunde legen.¹⁾ Man könnte noch den Äquivalentmagnetismus definieren als die Suszeptibilität einer chemischen Verbindung von solcher Verdünnung, daß sie im Kubikzentimeter die einem Grammatom Wasserstoff äquivalente Menge Metall enthält.

Für Lösungen gilt das additive Gesetz, daß die gelösten Stoffe und das Lösungsmittel zu der resultierenden Suszeptibilität je den ihrer Verdünnung entsprechenden Betrag additiv beitragen. Enthält eine Lösung vom spezifischen Gewicht s im Kubikzentimeter p Gramm eines Salzes von dem Molekularmagnetismus i_m , und ist m das Molekulargewicht des Salzes dividiert durch die Anzahl im Molekül enthaltenen Metallionen, und ist schließlich k_w die Suszeptibilität des Lösungsmittels, so ergibt sich k , die Suszeptibilität der Lösung, zu

$$(1) \quad k = \frac{p}{m} i_m + \left(\frac{s-p}{s} \right) k_w,$$

da $(s-p)/s$ das dem Lösungsmittel zukommende Volumen in einem Kubikzentimeter der Lösung bedeutet.

3. Ich habe im folgenden die Quinckesche Methode zur Messung der Magnetisierbarkeit mit Hilfe des „magnetischen Manometers“²⁾ angewandt. Es sei für weitere Orientierung darüber auf die Originalabhandlung von Quincke verwiesen.

Zur Erzeugung des Magnetfeldes diente ein Ruhmkorffscher Elektromagnet mit Polschuhen, die einen zylindrischen

1) In der mit $-i_m/\kappa$ überschriebenen Kolumne ihrer Tabelle ist diese Definition nicht streng durchgeführt (l. c. p. 186. Nr. 1 und 17.)

2) G. Quincke, l. c. p. 369.

Spalt, von 3,5 mm Höhe und 24 mm Basisdurchmesser zwischen sich frei ließen. In diesen vertikalstehenden Spalt wurde das dünne Rohr des Manometergefäßes eingeführt und die Verschiebung der Flüssigkeitskuppe beim Erzeugen der Felder mit einem Mikroskop abgelesen. Das angewandte Mikroskop gab eine Vergrößerung von

$$\text{a) } 1 \text{ mm} = 15 \text{ cm}$$

$$\text{b) } 1 \text{ mm} = 38,5 \text{ cm}$$

bei Anwendung zweier verschiedener Objektive.

Die Wickelung war von einem konstant auf 10 Amp. gehaltenen Strome durchflossen, der ein Feld von etwa 13000 Gauss zwischen den Polschuhen erzeugte.

Die Konstanz dieser Felder wurde durch wiederholte Messung mittels Wasser kontrolliert, die Konstanz des Stromes außerdem mittels eines Präzisionsampèremeters von Siemens & Halske.

4. Unter der Voraussetzung eines hinreichend kleinen Wertes von κ wird der Entmagnetisierungsfaktor eines beliebigen Körpers unendlich klein zu setzen sein. Ein Feld im Vakuum wird sich also durch Einführung dieses Körpers nicht merklich ändern. Steigt in dem Manometerrohr die Flüssigkeit von der Permeabilität μ um die Höhe h , so wird die magnetische Energie des Raumes um den Betrag

$$\frac{\mu - 1}{2} H^2 \cdot q \cdot h$$

abnehmen¹⁾, wenn q der Querschnitt des Manometers ist. Die potentielle Energie der Flüssigkeitsmasse hat um

$$q h s \cdot h$$

zugewonnen, wenn wir unter s das spezifische Gewicht der Flüssigkeit verstehen.

Der hydrostatische Druck bei Gleichgewicht ist daher

$$h s = \frac{\mu - 1}{2} H^2$$

$$(2) \quad h s = 2 \pi \kappa H^2 = c \cdot k.$$

1) E. Cohn, Das elektromagnetische Feld. p. 85. Gleichung (50a).

5. Sind die Lösungen zweier Salze in zwei Lösungsmitteln gegeben, und sind die Werte von $h s$ für die zwei Lösungen $h_1 s_1$ und $h_2 s_2$, für die Lösungsmittel $h_0 s_0$ und $h'_0 s'_0$, und ist schließlich — was im folgenden der Fall ist — p/m für beide konstant, so folgt aus 1 und 2:

$$(3) \quad \frac{i_{m_1}}{i_{m_2}} = \frac{h_1 s_1 - (1 - p_1/s_1) h_0 s_0}{h_2 s_2 - (1 - p_2/s_2) h'_0 s'_0}.$$

6. *Manganiphosphat.* Unter den Mangansalzen ist das Phosphat noch verhältnismäßig am leichtesten rein, d. h. ohne Beimischung von Mangansalzen anderer Oxydationsstufe, herstellbar. Ich habe es erhalten durch Eindampfen eines Mangansalzes (Manganchlorür) mit konzentrierter Phosphorsäure und konzentrierter Salpetersäure. Es bildet sich eine blauviolette, infolge von überschüssiger Phosphorsäure gallertartige Masse, die mehrere Stunden dem Anschein nach unveränderlich haltbar ist, sich mit tieferer Farbe in Wasser löst und auch in Lösung längere Zeit hindurch keine sichtbare Veränderung zeigt.

Von überschüssiger Säure frei ist das Phosphat nicht zu erhalten. Die in Betracht kommenden verdünnten Säuren besitzen aber eine Suszeptibilität, die äußerst wenig von der des reinen Wassers abweicht. Zum Überfluß habe ich mich noch einmal selber von dieser Tatsache überzeugt, obwohl die landläufigen Säuren oft genug untersucht sind. Die Phosphorsäure selber ist meines Wissens allerdings noch nicht untersucht. Ich gebe daher hier meine Untersuchung wieder.

Temperatur 17°. Spez. Gewicht 1,120.

H ₂ O	H ₃ PO ₄
$h_0 = -10,7$ sc.	$h = -9,3$ sc.
- 10,7	- 9,5
- 10,7	- 9,4
- 10,7	- 9,5
	- 9,4
	- 9,4
	- 9,8
$h_0 s_0 = -10,7$	$h_1 s_1 = -10,6$

Da dieser Fehler, wie wir sehen werden, nur das eine der beiden Glieder, die im Zähler bez. im Nenner der Gleichung

chung (3) stehen, beeinflusst, so wird es das Resultat nicht merklich beeinflussen.

Als absolute Bestimmung der Magnetisierbarkeit der Phosphorsäure ist obige Messung natürlich nicht zu verwerten, da die Empfindlichkeit nur so groß angewandt wurde, wie sie nachher zu meinen Messungen erforderlich war.

Von der möglichst frisch hergestellten gallertartigen Masse, die das Manganphosphat enthielt, wurde eine entsprechende Menge in Wasser gelöst. Ein Teil der Lösung wurde in das Manometergefäß gebracht und die magnetische Verschiebung daran gemessen. Ein anderer Teil wurde in ein Pyknometer gefüllt zwecks Bestimmung des spezifischen Gewichtes, und ein dritter Teil in einen Meßkolben mit Eichungsmarke gefüllt. Aus diesem letzteren wurde dann das Mangan mittels Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd als MnO_3H_2 gefällt, dieses entweder in heißer Salzsäure, oder in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd als Manganosalz wieder gelöst, wobei möglichst wenig freie Säure verwandt wurde, und dann wurde das Manganosalz wieder auf das ursprüngliche Volumen des Meßkolbens verdünnt. Die Lösung enthält jetzt also ebenso viel Mangan im Kubikzentimeter, als vorher die Manganphosphatlösung, d. h. es ist p/m unverändert geblieben.

Das Manganosalz wurde nun wieder ebenso untersucht, wie vorher das Manganphosphat. Aus der Gleichung (3) können wir dann das Verhältnis der Molekularmagnetismen von Manganphosphat und Manganochlorid oder -sulfat bestimmen, wodurch wir um alle Analysen und Feldmessungen herumkommen.

Erforderlich ist noch die Kenntnis der Konzentrationen p_1, p_2 . Man erhält sie mit hinreichender Genauigkeit auf folgende Weise. Ich habe aus reinen Manganosalzen Lösungen von bekanntem Salzgehalt hergestellt und deren hydrostatischen Druck im Magnetfeld bestimmt. Subtrahiert man von diesem den hydrostatischen Druck des Wassers im gleichen Felde, so erhält man eine Zahl, die proportional der Konzentration gesetzt werden darf. Man kann dann aus dem hydrostatischen Druck der bei den Versuchen auftretenden Manganosalzlösungen deren Konzentration und durch leichte Rechnung dann die

Konzentration der Manganisalzlösungen ermitteln. Der Einfluß der p ist jedoch nur sehr gering, da sie im Zähler und Nenner in gleichem Sinne auftreten. Man hätte ihn wohl auch vernachlässigen können.

7. *Versuchsergebnisse.* Die folgenden Tabellen enthalten die drei von mir angestellten Versuchsreihen. Die Kolonnen h enthalten die in Gleichung (3) ebenso genannten Werte in Skalenteilen des Okularmikrometers, jede Kolonne eine Anzahl aufeinander folgender Beobachtungen und den Mittelwert. Darunter folgen die spezifischen Gewichte, und darunter die Werte p/s , berechnet aus den magnetischen Drucken der Manganlösungen. Schließlich ist angegeben das Verhältnis der Molekularmagnetismen, bezeichnet mit i_3/i_2 , wo die Indizes die Wertigkeit andeuten sollen. Aus diesem Verhältnis habe ich dann das i_3 des Manganiphosphats unter Zugrundelegung der Werte von Liebknecht und Wills (bezeichnet mit L. und W.) berechnet. Diese Werte nehmen die Suszeptibilität des Wassers gleich $-0,75 \cdot 10^{-6}$ an, eine Zahl, die nicht einwandfrei ist.

Versuchsreihe 1.

Mn'''PO ₄ -Lösung	H ₂ O	MnCl ₂ -Lösung
$h_1 = +9,0$	$h_0 = h'_0 = -10,1$	$h_2 = +17,6$
+ 9,0	- 10,1	+ 17,5
+ 8,8	- 10,1	+ 17,5
+ 8,8		+ 17,4
+ 9,0		+ 17,4
+ 9,2		+ 17,3
		+ 17,3
Mittel + 9,0	- 10,1	+ 17,4
$s_1 = 1,136$	$s_0 = 1$	$s_2 = 1,055$
$p_1/s_1 = 0,018$		$p_2/s_2 = 0,015$

$$i_3/i_2 = 0,7112,$$

$$i_3 = 0,01095,$$

$$i_2 = 0,01540 \text{ (L. u. W.)}.$$

Versuchsreihe 2.

Mn'''PO ₄ -Lösung	H ₂ O	MnSO ₄ -Lösung
$h_1 = +6,0$	$h_0 = -10,8$	$h_2 = +12,0$
+6,0	-10,8	+11,9
+6,0	-10,8	+11,9
+5,9	-10,8	+11,9
+6,0		+11,5
+6,0		+11,6
		+11,8
		+11,5
		+11,8
		+11,9
		+12,0
Mittel +6,0	-10,8	+11,8
$s_2 = 1,115$	$s_0 = 1$	$s_2 = 1,183$
$p_1/s_1 = 0,016$		$p_2/s_2 = 0,016$

$$i_3/i_2 = 0,705,$$

$$i_3 = 0,01068,$$

$$i_2 = 0,01514 \text{ (L. u. W.)}.$$

Versuchsreihe 3.

Mn'''PO ₄ -Lösung	H ₂ O	MnSO ₄ -Lösung
$h_1 = +12,5$	$h_0 = -10,7$	$h_2 = +19,1$
+12,7	-10,7	+19,0
+12,6	-10,7	+19,2
+12,5	-10,7	+19,1
+12,7		+18,7
+12,8		+19,0
+12,7		
Mittel +12,6	-10,7	+19,0
$s_1 = 1,168$	$s_0 = 1$	$s_2 = 1,294$
$p_1/s_1 = 0,021$		$p_2/s_2 = 0,021$

$$i_3/i_2 = 0,720,$$

$$i_3 = 0,01090.$$

Als Mittelwert ergibt sich für den Molekularmagnetismus des Manganphosphates also

$$\text{Mn}^{\text{III}}\text{PO}_4: \quad i_m = 0,01084.^1)$$

Die Salze des dreiwertigen Mangans haben, wenn wir hieraus verallgemeinern dürfen, einen Molekularmagnetismus, der nicht ganz $\frac{3}{4}$ von dem der Salze des zweiwertigen Mangans beträgt. Dem Sinne nach folgt diese Abweichung der der Chromsalze, die wir als normal bezeichnet haben.

8. *Manganisulfat*. Um nicht nur auf ein Manganisalz beschränkt zu sein, habe ich versucht, auch noch das ebenfalls existierende Manganisulfat zu untersuchen. Dieses ist weit schwieriger rein zu erhalten. Dementsprechend sind auch die Resultate weit weniger übereinstimmend als bei den vorigen Versuchen und können nur als eine *qualitative* Bestätigung der vorigen Resultate angesehen werden.

Wenn man Manganosulfat mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure erhitzt, bilden sich Spuren des Manganisulfates, wie aus der Farbe erkenntlich ist.

Erhitzt man durch längere Zeit MnO_3H_2 , das man von überschüssigem Spülwasser durch Austrocknen befreit hat, auf 138° , so bildet sich das Manganisulfat als grünes kristallinisches Pulver, durch Beimengung von MnO_2 mehr oder weniger dunkel gefärbt, wenn der Prozeß noch unvollendet ist.

In konzentrierter Schwefelsäure ist dieses Pulver nur wenig und mit veilchenblauer Farbe löslich. In Wasser zersetzt es sich in Manganophosphat und ein Manganoxyd, am braunen Niederschlag kenntlich.

Setzt man dem Gemisch von Manganisulfat und konzentrierter Schwefelsäure Wasser zu, so bildet sich eine tiefrote Lösung von Manganisulfat, die man sehr weit verdünnen, nicht

1) Es wäre vielleicht richtiger, den kleinsten gefundenen Wert hier einzusetzen, da jeder Materialverlust bei der chemischen Reduktion den Wert i_s/i_z zu groß erscheinen läßt. Dann würde also für Manganphosphat folgen

$$i_m = 0,0107.$$

aber über eine gewisse Grenze hinaus konzentriert erhalten kann. Es ist mir nicht gelungen, eine Lösung zu erhalten, die an die Konzentrationen der vorigen Versuchsreihe heran kam. Infolgedessen habe ich die Empfindlichkeit der Messung steigern müssen, indem ich die stärkere Vergrößerung des Mikroskopes anwandte, was aber auch seine Unannehmlichkeiten hat.

Am zweckmäßigsten verfährt man, wenn man das in konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlemmte Pulver in verdünnte Schwefelsäure nach und nach einträgt unter fortgesetztem Rühren. So bekommt man rasch eine fast undurchsichtige, aber doch ungetrübte Lösung, die trotz der tiefen Farbe noch sehr wenig Mangansulfat enthält. Daß hierbei jede Zersetzung ausgeschlossen ist, glaube ich nicht. Dazu war die Grenze der Zersetzung zu nahe gerückt. Auch lassen die magnetischen Resultate auf eine Zersetzung schließen.

Die Konzentration der hier sehr stark konzentrierten Schwefelsäure, die das Lösungsmittel bildet, läßt sich leicht bestimmen, wenn man die Mengen der zum Aufschlemmen angewandten konzentrierten und der zum Lösen angewandten verdünnten Schwefelsäure abmißt.

Die Versuche wurden analog denen der Phosphate ausgeführt. Die geringen Konzentrationen machen hier eine Bestimmung der Konzentrationen p überflüssig.

Die Überführung in das Mangansalz ist hier besonders einfach. Einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd genügen, die Lösung vollkommen zu entfärben, also zu dem Manganosalz zu reduzieren. Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt nämlich bei sauren Lösungen reduzierend, bei alkalischen oxydierend auf das Mangan. Die Lösung wurde dann eingedampft, wodurch ein großer Teil der Schwefelsäure verloren geht, und auf das ursprüngliche Volumen wieder verdünnt. Aus dem spezifischen Gewicht kann man einen Schluß auf die resultierende Verdünnung der Schwefelsäure ziehen, da die geringe Menge Mangansulfat zu dem spezifischen Gewicht nichts Merkliches beiträgt. Es ist also hier das $h_0's_0'$ auch bestimmbar.

Versuchsreihe 4.

$\text{Mn}_2'''(\text{SO}_4)_3$	H_2SO_4	$\text{Mn}''\text{SO}_4$	H_2O
$h_1 = -0,1$	$h_0 = -7,1$	$h_2 = +2,0$	$h_0' = -10,4$
$-0,2$	$-7,1$	$+2,0$	$-10,4$
$-0,1$	$-7,1$	$+2,0$	$-10,4$
	$-7,1$	$+2,0$	
Mittel $-0,13$	$-7,1$	$+2,0$	$-10,4$
$s_1 = 1,586$	$s_0 = 1,624$	$s_2 = 1,326$	$s_0' = 1$

Der Prozentgehalt wird hier vernachlässigt. Statt des Wertes $h_0' s_0'$ für die entsprechende Schwefelsäure ist das gleiche für Wasser gesetzt, wodurch ein kleiner Fehler entsteht. Diese Versuchsreihe ist noch mit der schwächeren Vergrößerung des Mikroskopes ausgeführt. Es folgt aus ihr:

$$i_3/i_2 = 0,825,$$

$$i_3 = 0,0123,$$

$$i_2 = 0,01514 \text{ (L. u. W.)}.$$

Versuchsreihe 5.

$\text{Mn}_2'''(\text{SO}_4)_3$	H_2SO_4	$\text{Mn}''\text{SO}_4$	H_2SO_4
$h_1 = -0,6$	$h_0 = -19,0$	$h_2 = +6,0$	$h_0' = -20,0$
$-0,5$	$-18,9$	$+6,7$	$-20,2$
$-0,7$	$-19,0$	$+6,0$	$-20,2$
$-0,4$	$-19,0$	$+6,0$	$-20,1$
$-0,7$		$+6,0$	$-20,1$
$-0,6$			
Mittel $-0,6$	$-19,0$	$+6,1$	$-20,1$
$s_1 = 1,495$	$s_0 = 1,491$	$s_2 = 1,368$	$s_0' = 1,394$

Die zweite Kolumne enthält Schwefelsäure in ungefähr der Verdünnung, wie sie als Lösungsmittel in der Kolumne 1 angesehen werden muß. Dieselbe Beziehung besteht zwischen Kolumne 4 und Kolumne 2. Es folgt

$$i_3/i_2 = 0,757,$$

$$i_3 = 0,0115.$$

Hier war die stärkere Vergrößerung des Mikroskopes ange-

wandt. Ebenso im folgenden. Wasser gab im angewandten Felde eine Verschiebung von etwa 26 sc. bei dieser Vergrößerung.

Versuchsreihe 6.

$\text{Mn}'''(\text{SO}_4)_3$	H_2SO_4	$\text{Mn}''\text{SO}_4$	H_2SO_4
$h_1 = -6,5$	$h_0 = -19,0$	$h_1 = -2,1$	$h'_0 = -22,0$
$-6,0$	$-18,9$	$-2,2$	$-22,0$
$-6,1$	$-19,0$	$-2,4$	$-22,0$
$-6,0$	$-19,0$	$-2,1$	$-22,0$
$-6,0$	vgl. vorige	$-2,0$	
$-6,0$	Tabelle	$-1,9$	
$-6,0$		$-2,0$	
Mittel $-6,1$	$-19,0$	$-2,1$	$-22,0$
$s_1 = 1,494$	$s_0 = 1,491$	$s_2 = 1,343$	$s'_0 = 1,284$
			$h'_0 s'_0 (\text{korr.}) = -27,25$

Da in der letzten Kolumne das spezifische Gewicht etwas zu klein ausgefallen war, wurde durch Interpolation aus $h'_0 s'_0$ und $h_0 s_0$ der dem spezifischen Gewicht s_2 entsprechende Wert $h'_0 s'_0 (\text{korr.})$ ermittelt. Es folgt hier:

$$i_3/i_2 = 0,787,$$

$$i_3 = 0,0119.$$

Die Übereinstimmung der Werte für Mangansulfat ist eine weit schlechtere als es die der Phosphate war. Das ist auf wechselnde Beimengung von Manganosulfat zu der Lösung des Mangansalzes zurückzuführen. Ich möchte hier aus den ausgeführten Messungen nur den Schluß ziehen

$$\text{Mn}'''(\text{SO}_4)_3: i_m < 0,0115$$

und vermute, daß der wahre Wert des Sulfates nur so viel von dem des Phosphates abweichen wird, wie auch die Salze des zweiwertigen Mangans untereinander abweichen.

9. *Mangansuperoxyd in Salzsäure.* Wenn man MnO_3H_2 , das niedrigste Hydrat des Mangansuperoxyds, in kalte konzentrierte Salzsäure einträgt, entsteht eine tiefbraune, klare Lösung, die im allgemeinen längere Zeit haltbar ist, obwohl ein schwacher Chlorgeruch eine langsame Zersetzung andeutet.

Eine sichtbare Gasabscheidung im Innern tritt nicht auf und noch nach mehreren Wochen habe ich eine Entfärbung einer kalt aufbewahrten Lösung nicht wahrnehmen können. Beim Erhitzen entfärbt sich die Lösung unter Chlorabgabe, bleibt aber selbst nach stundenlangem Erhitzen im siedenden Wasserbade noch schwach braun gefärbt. Erst auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd wird sie ganz klar.

Bei meinen verschiedenen Lösungsversuchen ist es zweimal vorgekommen, daß die Lösung in Salzsäure nicht haltbar war, sondern von vorneherein eine deutliche Gasentwicklung zeigte. Worin der Grund hierzu liegt, ist mir nicht erfindlich, da die Lösungen sich weder durch ihre Konzentration noch sonstwie von den übrigen merklich unterscheiden. Es genügte in diesen Fällen auch eine ziemlich kurze Erwärmung, um die Lösung klar zu erhalten, das Mangansalz also in das Oxydsalz zu verwandeln. In einem Falle ließ sich wenigstens, wenn auch unsicher, eine Beobachtungsreihe aufstellen. Das Resultat war aber derart, daß es eine merkliche Zersetzung in das Manganosalz anzudeuten schien (Versuchsreihe 9). Im anderen Falle war die Gasentwicklung so stark, daß an eine annähernd brauchbare Beobachtung nicht zu denken war.

Die Lösung von MnO_3H_2 in HCl soll nach Angabe chemischer Lehrbücher¹⁾ „wahrscheinlich“ MnCl_4 , also das Mangan in vierwertigem Zustande enthalten.

In folgendem will ich daher von MnCl_x sprechen, um damit die chemische Verbindungsform unentschieden zu lassen.

Die Überführung der MnCl_x -Lösung in die MnCl_2 -Lösung geschah in der angedeuteten Weise durch Erwärmen, Zusetzen von H_2O_2 zur vollständigen Entfärbung und Einengung auf das ursprüngliche Volumen. Es wurde bei letzterem Prozeß die Lösung sehr weitgehend eingedampft, so daß auch der größte Teil der zum Lösen verwandten Salzsäure dabei vertrieben wurde.

Die Konzentration der Mangansalze mußte hier wieder berücksichtigt werden.

1) Z. B. E. Knoevenagel, Praktikum des anorganischen Chemikers p. 177. Leipzig, Veit & Co.

Versuchsreihe 7.

MnCl _x	HCl	MnCl ₂	H ₂ O
$h_1 = +14,9$	$h_0 = -9,6$	$h_2 = +27,0$	$h'_0 = -10,3$
$+15,0$	$-9,6$	$+27,0$	$-10,4$
$+15,0$	$-9,6$	$+27,0$	$-10,4$
$+15,0$	$-9,6$	$+27,0$	$-10,4$
$+15,1$		$+27,0$	
$+15,1$			
$+15,2$			
$+15,1$			
$+15,1$			
Mittel $+15,06$	$-9,6$	$+27,0$	$-10,4$
$s_1 = 1,123$	$s_0 = 1,127$	$s_2 = 1,042$	$s_2 = 1,042$
$p_1/s_1 = 0,03$		$p_2/s_2 = 0,02$	

$$i_x/i_2 = 0,7105$$

$$i_x = 0,01095.$$

Versuchsreihe 8:

MnCl _x	HCl	MnCl ₂	H ₂ O
$h_1 = +8,9$	$h_0 = -10,0$	$h_2 = +18,0$	$h'_0 = -10,9$
$+8,9$	$-9,9$	$+18,0$	$-10,7$
$+8,8$	$-9,9$	$+17,9$	$-10,7$
$+8,9$		$+17,8$	$-10,8$
$+8,9$		$+17,6$	$-10,8$
$+8,9$		$+17,7$	$-10,8$
		$+17,6$	
		$+17,6$	
		$+17,8$	
		$+18,0$	
		$+17,9$	
Mittel $+8,9$	$-9,9$	$+17,8$	$-10,8$
$s_1 = 1,119$	$s_0 = 1,127$	$s_2 = 1,037$	
$p_1/s_1 = 0,023$		$p_2/s_2 = 1,6$	

$$i_x/i_2 = 0,7161,$$

$$i_x = 0,0110.$$

Versuchsreihe 9.

Hier zeigte sich eine starke Gasentwicklung, die die Beobachtung erschwerte. Ich gebe hier nur das Resultat an, da die Reihe doch nicht verwertbar ist. Es ergab sich

$$i_x/i_3 = 0,763,$$

also wesentlich höher als bei den vorigen Versuchsreihen.

10. *Resultate.* Es folgt aus vorigen Versuchsreihen, daß die Magnetisierbarkeit des MnO_3H_2 in HCl :

$$i_m = 0,01098$$

im Mittel, sich der der Manganisalze anschließt.

Die Magnetisierbarkeit der Manganoxydsalze ist wesentlich geringer als die der Manganosalze. Die Manganisalze fügen sich in die Mitte zwischen die Chrom- und Manganosalze ein.

Vielleicht wäre danach zu erwarten, daß Legierungen des Mangans mit zweiwertigen Metallen existieren könnten, deren Magnetisierbarkeit bei gleichem Mangangehalt noch größer wäre als die der Heuslerschen Legierungen.

Heidelberg, Physik. Inst., im Februar 1906.

(Eingegangen 23. Februar 1906.)