auf diese drei Stoffe sich beziehenden Erscheinungen eben so genügend nach der Berthollet'schen als Davy'schen Hypothese sich erklären lassen, so sind es bis jetzt nur Gründe der Analogie, welche den Chemiker bestimmen können, die eine Ansicht für wahrscheinlicher als die andere zu halten. Was mich betrifft, so ist es unnöthig zu wiederholen, daß ich der ältern Theorie den Vorzug gebe, trotz des etwas mißlichen und bedenklichen Umstandes, daß die übrige chemische Welt seit einem halben Jahrhundert das Gegentheil thut und Denjenigen mitleidig belächelt, welcher an der Richtigkeit der englischen Lehre auch nur im Mindesten zu zweifeln wagt.

VI. *Ueber die Lösungen der Manganoxysalze; von Heinr. Rose.*

Das Manganoxyd ist eine so schwache Base, daß es aus vielen seiner salzartigen Verbindungen, namentlich aus dem schwefelsauren Manganoxyd und aus der Lösung des Manganchlorids durch die geringsten Mengen von Wasser als Hydrat ausgeschieden wird, und daß es daher nicht gut möglich ist, viele Manganoxysalze in Lösungen zu erhalten. Es gelingt dieß nicht, selbst wenn man diese Salze mit einem Ueberschuß von Säure behandelt.

Carius, dem wir die Darstellung eines reinen schwefelsauren Manganoxys verdanken ¹⁾, hat gezeigt, daß sich dasselbe nur dann in überschüssiger Schwefelsäure löst, wenn es zugleich Manganoxydul enthält. Es bildet dann eine purpurrothe Lösung.

In der Lösung dieses Doppelsalzes wird das Manganoxyd, wegen der Gegenwart der großen Menge der freien Säure erst durch eine größere Menge von Wasser, aber

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 98, S. 53.

Poggendorff's Annal. Bd. CV.

vollständig gefällt. In der von Manganoxydhydrat getrennten Flüssigkeit findet man immer die Gegenwart von Manganoxydul.

Die Lösungen des Manganoxys in Sauerstoffsäuren haben hinsichtlich ihrer Farbe eine solche Aehnlichkeit mit der einer Lösung des übermangansäuren Kalis, dafs sie oft für Lösungen von Uebermangansäure gehalten worden sind, und zwar für eine Modification der Uebermangansäure, die sich durch ihre gröfsere Beständigkeit von der Uebermangansäure des gewöhnlichen übermangansäuren Kalis unterscheidet ¹⁾.

Am merkwürdigsten verhält sich die Lösung des phosphorsauren Manganoxys.

Erhitzt man Manganoxyd, Manganoxyd-Oxydul, Mangansuperoxyd, mangansäure oder übermangansäure Salze mit syrupartiger Phosphorsäure, so lösen sie sich in derselben auf. Hat man so lange erhitzt, bis die Säure anfängt sich schwach zu verflüchtigen, so hat die Masse heifs eine schöne tief blaue Farbe, dem Blau, das Kobaltoxyd den Flüssen mittheilt, ähnlich. Beim Erkalten wird die Farbe schön purpurfarben; mit Wasser giebt sie eine Lösung von derselben Farbe, vollkommen ähnlich einer Lösung des übermangansäuren Kalis. Sie enthält aber Manganoxyd, das durch die Phosphorsäure gegen die Fällung durch Wasser geschützt wird, durch sie eine grofse Beständigkeit erhält, selbst durch langes Kochen nicht zersetzt wird und überhaupt ein verändertes Verhalten gegen Reagentien zeigt, wie im Allgemeinen die Phosphorsäure in dieser Hinsicht wie Weinsteinsäure und andere organische Säuren auf viele Metalloxyde wirkt. Kalihydrat bringt in der Lösung einen braunen Niederschlag hervor; die über demselben stehende Flüssigkeit ist farblos. Fügt man zu der Lösung eine bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung von Chromoxyd in einem Ueberschufs von Kalihydrat, so wird durch diese braunes Manganoxyd gefällt; die filtrirte

1) Berzelius, Lehrbuch der Chem. 5te Auflage Bd. 2, S. 768. Dessen Jahresbericht, 26ster Jahrg. 1847, S. 276.

Flüssigkeit ist farblos, nicht gelb gefärbt, und enthält keine Spur von chromsaurem Kali; sie konnte deshalb keine Uebermangansäure enthalten. Ammoniak erzeugt in der Lösung keinen Niederschlag, sondern nur eine tief dunkelbraune Färbung, die auch nach Verdünnung mit vielem Wasser klar bleibt. In dieser Lösung bringt Schwefelammonium keine Fällung von Schwefelmangan hervor. Eine Lösung von kohlenensaurem Natron giebt einen hellbraunen Niederschlag; die darüber stehende Flüssigkeit bleibt aber braun gefärbt. Durch Schwefelammonium wird nach längerer Zeit Schwefelmangan darin erzeugt. Fügt man nach der Sättigung der rothen Flüssigkeit mit kohlenensaurem Natron eine Lösung von Cyankalium hinzu, so erhält man eine klare braune Lösung, in welcher durch Schwefelammonium kein Schwefelmangan entsteht.

Durch Oxalsäure wird die rothe Lösung sogleich braun, und nach längerer Zeit ganz farblos. Fügt man Chlorwasserstoffsäure zu der etwas concentrirten rothen Lösung, so wird dieselbe dunkelbraun, und erhält die Farbe des Manganchlorids. Verdünnt man aber mit Wasser, so wird die Lösung wiederum purpurfarben. Durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure wird die Lösung nicht entfärbt; auch nach längerem Erhitzen wird die Farbe der Lösung nur etwas heller. Selbst wenn dann Alkohol hinzugefügt wird, ist ein längeres Erhitzen und Zeit erforderlich, um eine Entfärbung hervorzubringen. Die Gegenwart der Phosphorsäure verhindert also lange die Desoxydation des Manganoxys durch Chlorwasserstoffsäure. Schnell aber findet eine Entfärbung statt, wenn man zu der rothen Lösung Chlorwasserstoffsäure und etwas Zucker gesetzt hat und dann erwärmt wird.

Salpetersäure, welche eine auch nur kleine Menge von salpetrichter Säure enthält, entfärbt die rothe Lösung sogleich.

Durch kohlensaure Baryterde wird schon bei gewöhnlicher Temperatur die rothe Lösung sogleich entfärbt, und rothes phosphorsaures Manganoxyd gefällt. Die filtrirte

Lösung enthält keine fixen Bestandtheile. Die rothe Fällung löst sich mit purpurrother Farbe in Säuren auf, und zeigt nach Abscheidung der Baryterde mittelst Schwefelsäure die ursprünglichen Eigenschaften.

Kaliumeisencyanür bewirkt in der rothen Lösung einen grünlichen, und Kaliumeisencyanid einen braunen Niederschlag wie in einer Manganchloridlösung.

So täuschend ähnlich die Lösung des phosphorsauren Manganoxys hinsichtlich der Farbe der des übermangansauren Kalis ist, so findet ein geringer Unterschied statt, wenn man beide beim Lampenlicht betrachtet oder, mit sehr vielem Wasser verdünnt, sie beim Lampen- oder beim Tageslicht untersucht. Das übermangansaure Kali behält in beiden Fällen seine Purpurfarbe; die Lösung des phosphorsauren Manganoxys hingegen verliert den Stich ins Violette, und wird mehr rein roth.

Wird die Lösung des Manganoxys in syrupartiger Phosphorsäure stärker erhitzt, so wird sie entfärbt, und enthält Manganoxydul. Bei größeren Mengen von aufgelöstem Manganoxyd ist dazu ein langes Schmelzen erforderlich; schneller aber wird die Entfärbung bewirkt, wenn man im Platingefäß den Syrup bei so starkem Rothglühen erhitzt, daß er kocht. — Bringt man in die farblose Masse etwas Salpeter oder chlorsaures Kali, und erhitzt gelinde das Ganze, so wird sie wieder blau und nach dem Erkalten purpurfarben.

Schmelzt man Manganoxydul oder ein Manganoxydulsalz mit syrupartiger Phosphorsäure, so erhält man eine farblose klare Masse, die sich vollständig in Wasser löst. Die geringsten Mengen von Manganoxyd in Oxydul oder von einer anderen höheren Oxydationsstufe des Mangans färben dieselben purpurroth.

In der farblosen Lösung bringt Kalihydrat anfangs keine Veränderung hervor; nach und nach bräunt sich aber die Flüssigkeit von der Oberfläche aus, und es setzt sich endlich ein brauner Niederschlag von Manganoxydhydrat ab. Schneller geschieht dies durch Erhitzen. Ammoniak läßt

die Lösung ganz unverändert; auch nach langer Zeit findet keine Bildung von Manganoxhydroxyd statt. Wird sie erhitzt, so erzeugt sich in ihr eine weisse Fällung von metaphosphorsaurem Manganoxhydroxyd, die sich in vielem Wasser nicht löst. Durch Schwefelammonium wird in der ammoniakalischen Lösung keine Fällung von Schwefelmangan erzeugt; auch salpetersaures Silberoxyd bringt darin nicht einen schwarzen Niederschlag von Manganoxhydroxyd-Silberoxyd hervor. Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid verhalten sich gegen die Lösung wie gegen andere Manganoxhydroxydlösungen. Kohlensaure Baryterde fällt aus der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur das metaphosphorsaure Manganoxhydroxyd vollständig. Wird das Gefällte in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die gelöste Baryterde durch Schwefelsäure entfernt, so wird in der Lösung durch Kalihydroxyd eine Fällung erzeugt, die sich sehr bald bräunt; Ammoniak fällt schon bei gewöhnlicher Temperatur einen weissen Niederschlag, den aber Schwefelammonium nicht in Schwefelmangan verwandelt.

Hat man Manganoxhydroxyd in syrupartiger Phosphorsäure durchs Erhitzen gelöst, so wird die farblose Masse purpurfarben, wenn man sie längere Zeit beim Zutritt der Luft erhitzt, aber nur in einem schwachen Grade, so dafs sie nicht anfängt sich zu verflüchtigen. Sie kann aber auf diese Weise nur eine schwache und helle Purpurfarbe annehmen. Es zeigen sich also hier ähnliche Erscheinungen, wie beim Auflösen manganhaltiger Körper in Phosphorsalz mittelst der Löthrohrflamme. In der äufsern Flamme ist die Perle amethystfarben aber nicht stark, wenigstens lange nicht so stark wie im Boraxglase; in der innern Flamme wird sie aber farblos, und dieser Erfolg wird weniger durch die reducirenden Gasarten des Löthrohrs hervorgebracht, als durch die blofse Einwirkung der hohen Temperatur beim Ausschlufs der Luft.

Die Lösung des Manganchlorids theilt nicht die Purpurfarbe der Lösungen der Sauerstoffsalze des Oxyds. Sie sieht bekanntlich dunkelschwarzbraun aus. Gegen Reagen-

tien verhält sich übrigens die Lösung des Chlorids und die des schwefelsauren Manganoxyds (das Oxydul enthält) ziemlich ähnlich. Aus beiden wird durch Wasser das Manganoxyd als Hydrat gefällt. In der schwarzbraunen Lösung des Chlorids ist immer auch etwas Chlorür enthalten. Fügt man zu einer etwas concentrirten Manganchloridlösung syrupartige Phosphorsäure, so erfolgt keine Veränderung. Verdünnt man aber das Ganze mit Wasser, so erhält man eine purpurrothe Lösung.

Walter Crum hat eine Methode angegeben, um die kleinsten Mengen von Manganoxydul in einer Lösung zu erkennen ¹⁾. Sie besteht darin, dafs man braunes Bleisuperoxyd mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, und dann eine kleine Menge von der Lösung hinzusetzt. Die Flüssigkeit nimmt bei Gegenwart von Manganoxydul eine intensiv purpurrothe Farbe an, die sehr leicht zu erkennen ist, wenn der Ueberschuß des Superoxyds sich zu Boden gesetzt hat. Diese Probe ist in der That von einer überraschenden Empfindlichkeit, und gewifs die empfindlichste auf Mangan auf nassem Wege. Die Purpurfarbe der Lösung rührt aber nicht von Uebermangansäure, sondern von Manganoxyd her.

Ebenso wird nach manchen Methoden, die zur Darstellung von Uebermangansäure gegeben worden sind, nur eine Lösung von Manganoxyd erhalten ²⁾.

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd 55, S. 219.

2) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., Bd. 25, S. 639.