Über Mangantrichlorid und Mangantetrachlorid.

Von

RICHARD JOS. MEYER und HANS BEST.

Historische Übersicht und theoretischer Teil.

Das Mangantrichlorid ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur in Lösungen beständig, in denen die hydrolysierende Kraft des Wassers keine Rolle spielt. Löst man Mangansuperoxydhydrat in konzentrierter Salzsäure, so erhält man eine tiefbraune Lösung, von der zuerst wohl NEUMANN¹ einwandsfrei nachgewiesen hat, daß sie das Mangan im dreiwertigen und nicht im vierwertigen Zustand enthält, indem es ihm gelang, aus solcher Lösung durch Zusatz von KCl und NH₄Cl unter Einleiten von Chlor und Abkühlen Doppelsalze von der Form MnCl₃.2KCl und MnCl₃.2NH₄Cl zu erhalten. Auf analogem Wege hat vor einiger Zeit RICE² — offenbar ohne Kenntnis der Arbeit von NEUMANN — dieselben Doppelsalze, aber mit einem Molekül Krystallwasser, erhalten. Derivate eines vierwertigen Mangans konnten dagegen aus der genannten salzsäuren Lösung von MnO₂, auch wenn ihr ein Überschufs von Chlor zugeführt wurde, niemals isoliert werden. Hieraus allein zu schliessen, daß die braune Lösung von Anfang an kein Mangantetrachlorid enthält, ist jedenfalls voreilig, da bei der Doppelsalzbildung eine Reduktion nicht ausgeschlossen erscheint. Unterwirft man jedoch eine Lösung von MnO₂ in kalter konzentrierter Salzsäure der jodometrischen Analyse, so ergibt sich, daß das Verhältnis von Mangan zu „aktivem“ Chlor in der Lösung wie 1:1 ist, d. h., daß tatsächlich nicht vierwertiges, sondern dreiwertiges Mangan in ihr vorhanden ist. Es muß demnach beim Lösen von MnO₂ in Salzsäure eine Reduktion unter Chlorabgabe stattfinden. Das ist auch that-

¹ NEUMANN, *Monatsh. Chem.* 1894, 489.

² RICE, *Journ. Chem. Soc.* (1898) 73, 258.

sächlich der Fall: der größte Teil des abgegebenen Chlors bleibt aber in der braunen Flüssigkeit gelöst und wird erst allmählich abgegeben. Hieraus erklärt es sich wohl auch, daß die Angaben, welche sich in der Litteratur über die Oxydationsstufe des in dieser Lösung befindlichen Manganchlorids vorfinden, zwischen MnCl_3 und MnCl_4 dauernd schwanken und daß diese Frage durch Jahre hindurch von verschiedenen Autoren diskutiert worden ist.¹

Der Reduktionsvorgang beim Lösen von MnO_2 in kalter Salzsäure kann nun entweder im Sinne der Gleichung:

oder auch nach

verlaufen.

Zur Entscheidung dieser Frage wäre festzustellen, ob die braune Lösung neben einem höheren Chlorid auch Manganchlorür enthält. Die jodometrische Analyse giebt hierüber naturgemäß keinen Aufschluß, da in beiden Fällen auf 1 Atom Mn ein Atom „aktives“ Chlor frei wird, eine solche Feststellung wird aber überhaupt unmöglich dadurch, daß die genannte Lösung außerordentlich veränderlich ist und sich sehr schnell reduziert, so daß sie wohl von Anfang an gewisse Mengen Oxydulsalz enthält.

Versetzt man die braune Lösung mit wasserfreiem Äther, so wird sie grün (NICKLÈS). Dieselbe grüne Lösung erhält man, wie NICKLÈS zuerst gezeigt hat, wenn man Mangandioxyd mit salzsäuregesättigtem Äther übergießt.

In der ätherischen Lösung soll nach NICKLÈS eine Verbindung von Mangantetrachlorid mit Äther vorhanden sein. CHRISTENSEN kommt dagegen auf Grund seiner jodometrischen Analysen zu der Überzeugung, daß auch die grüne Lösung nur MnCl_3 und nicht MnCl_4 enthält. Auch FRANKE findet das Verhältnis von Mangan zu „aktivem“ Chlor wie 1 : 1, also dem Mangantrichlorid entsprechend, ist aber der Ansicht, daß die gelöste Verbindung nicht ein-

¹ FORCHHAMMER 1821. — PICKERING, *Journ. Chem. Soc.* 1879, 654; *Phil. Mag.* (1891) 33, 284. — FISCHER, *Jahresber.* 1878, 277. — VERNON, *Chem. News* 61, 203; *Phil. Mag.* 31, 469. — BERTHELOT, *Compt. rend.* 91, 251. — NICKLÈS, *Ann. Chim. Phys.* [4] 5, 169; 10, 318. — CHRISTENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] 34, 41; 35, 57; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1883, 2495. — FRANKE, *Journ. pr. Chem.* [2] 36, 31 und 453.

fach als das Chlorid eines Mangansesquioxys zu betrachten ist, sondern als das Manganoxydulsalz der Manganchlorwasserstoffsäure:

Es gelingt ihm sogar, die diesem Mangansalz entsprechende freie „Manganchlorwasserstoffsäure“ in Form einer grünen öltartigen Flüssigkeit zu isolieren. Nach dieser Auffassung enthält also die Lösung von MnO_2 in salzsaurem Äther MnCl_4 und MnCl_2 , d. h. der Reaktionsverlauf ist der oben durch Gleichung (2) gekennzeichnete und auch die Konstitution der braunen Lösung wäre in demselben Sinne zu interpretieren.

Geht man nicht vom Mangandioxyd aus, sondern vom sogenannten Mangansesquioxyd, Mn_2O_3 , und löst dasselbe in kalter konzentrierter Salzsäure oder in wasserfreiem, salzsäuregesättigtem Äther, so erhält man ebenfalls in einem Falle eine braune, im anderen eine grüne Lösung, und zwar sind diese Lösungen in allen ihren Eigenschaften identisch mit den bei Anwendung des Superoxyds erhaltenen, nur erhalten die frisch bereiteten Lösungen keine erheblichen Mengen freien Chlors. Folgt man der Auffassung von FRANKE, so ist auch in diesen Lösungen des Manganoxys nicht MnCl_3 , sondern $\text{MnCl}_4 \cdot \text{MnCl}_2$ oder MnCl_6 anzunehmen:

Diese Auffassung des Manganchlorids als Manganoxydulsalz der Manganchlorwasserstoffsäure läßt wiederum einen bestimmten Rückschluss auf die Konstitution des Manganoxys selbst zu. Käme letzterem eine symmetrische Struktur zu im Sinne der Formel:

wie man sie analog dem Eisenoxyd zuschreibt, so wäre die abweichende Konstitution des Chlorids, wie sie FRANKE's Auffassung ergibt, kaum zu verstehen; sieht man dagegen das Manganoxyd als eine Verbindung von Manganoxydul und Mangandioxyd an, als $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ oder $\text{Mn} \cdot \text{MnO}_3$, d. h. als ein Manganmanganit, so würde der Vorgang beim Auflösen in Salzsäure, wie er durch Gleichung (3) dargestellt wird, sich ganz zwanglos aus der Konstitution des Manganoxys erklären.

Thatsächlich steht die Auffassung des Mangansesquioxys als $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ mit seinen Eigenschaften durchaus im Einklang. Im Gegensatz zu den verwandten Sesquioxiden des Eisens und Chroms

zeigt es bekanntlich die Eigentümlichkeit, unter dem Einfluß verdünnter Säuren, z. B. beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, in Mangandioxyd und Manganoxydulsalz zu zerfallen:

Diese Reaktion schließt zwar eine symmetrische Struktur des Oxyds im Sinne der Formel

nicht aus, denn man braucht nur, wie schon CHRISTENSEN hervorhebt, eine durch die negative Natur des Manganatoms bedingte besondere Labilität der Sauerstoffbindung anzunehmen, um den leichten Zerfall des Moleküls in der durch die punktierte Linie gekennzeichneten Richtung zu erklären; einleuchtender wird aber jedenfalls dieser Zerfall, wenn man die Teilstücke MnO und MnO_2 im Manganoxyd präexistierend annimmt, gleichgültig, ob man die FRANKÉ'sche Konstitutionsformel

acceptiert oder einfach MnO.MnO_2 schreibt.

Läßt man statt verdünnter Säuren konzentrierte auf das Oxyd einwirken, so fällt der hydrolysierende Einfluß des Wassers fort und es findet unter Ersatz sämtlicher Sauerstoffatome durch Säurereste Bildung von Manganoxydsalzen statt:

welche unter der Wirkung des Wassers sofort wieder in Manganoxyd und Wasser zerfallen.

Das Verhalten des Manganoxys gegen Säuren ist vollkommen analog dem der Mennige; letztere zerfällt ebenfalls mit verdünnter Salpetersäure in PbO_2 und PbO und dürfte daher dem Manganoxyd resp. dem sogenannten Manganoxoxydyl, $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 2\text{MnO.MnO}_2$, analog konstituiert sein. Dementsprechend scheidet sich auch aus der Lösung von Mennige in Eisessig Bleitetraacetat¹ aus, während Bleidiacetat in Lösung bleibt.

Faßt man diese Verhältnisse zusammen, so wird man sagen können,

¹ HUTCHINSON und POLLARD, *Journ. Chem. Soc.* 69, 212.

daß Manganoxyd und Manganoxyduloxyd nicht als selbständige Oxyde gelten können, sondern als Produkte des chemischen Gleichgewichtes zwischen der Reduktion des höheren Oxydes MnO_2 und der Oxydation des niederen MnO zu betrachten sind; und zwar stellt $\text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ den labileren, $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ den stabileren Gleichgewichtszustand dar. Gemäß der sauren Natur des MnO_2 und der basischen des MnO tragen diese „Zwischenoxyde“ den Charakter von salzartigen Verbindungen und dürfen als „Manganmanganite“ aufgefaßt werden. Bei der Einwirkung verdünnter Säuren tritt naturgemäß Hydrolyse unter Spaltung in die freie Säure, nämlich das Mangansuperoxydhydrat, und Manganoxydulsalz ein. Konzentrierte Säuren dagegen vermögen auch den Sauerstoff des MnO_2 zu ersetzen; es kommt zur Bildung der sehr unbeständigen sogenannten Manganoxydalsalze, welche ihrer Bildung nach als Manganoxydulsuperoxydsalze zu betrachten sind. Das sogenannte Mangantrichlorid würde dementsprechend $\text{MnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_4$ zu schreiben und nach FRANKE als (komplexes?) Manganoxydulsalz der Manganchlorwasserstoffsäure H_2MnCl_6 zu betrachten sein. Wir haben bei unseren Untersuchungen die von FRANKE beschriebene freie Säure H_2MnCl_6 nicht erhalten können, möchten daher die Konstitution dieser sowie analoger Verbindungen, von denen unten die Rede sein wird, dahingestellt sein lassen. Thatsächlich sind die experimentellen Grundlagen für die Aufstellung einer solchen Konstitutionsformel nicht genügend. Man macht hier, wie in anderen ähnlichen Fällen, die Erfahrung, daß zur Lösung anorganisch-chemischer Konstitutionsfragen Synthese und Analyse meist unzureichende Hilfsmittel sind und daß in den meisten Fällen erst die physikalisch-chemische Untersuchung sichere Schlüsse zu ziehen erlaubt. Leider verhindert die große Zersetzlichkeit der hier in Frage kommenden Verbindungen eine Untersuchung in dieser Richtung. Daß gerade die Chloride dreiwertiger und ganz besonders die vierwertiger Metalle Verbindungen mit Chlorwasserstoffsäure bilden, welche einen mehr oder weniger komplexen Charakter tragen, ist bekannt und sind diese Verhältnisse bei denjenigen Chloriden, bei denen sie sich experimentell verfolgen lassen, wohl erforscht, so beim Chrom und besonders bei Gold und Platin. Auch das Thalliumtrichlorid vereinigt sich mit HCl zu einer lockeren Verbindung, welche als die freie Säure zu gewissen komplexen Thalliumdoppelhalogeniden betrachtet werden kann; hierüber wird der Eine von uns demnächst berichten. Von diesem Gesichtspunkte aus erscheint die Existenz eines Komplexes H_2MnCl_6 durchaus wahrscheinlich,

umsomehr, als nur die Darstellung der Verbindung K_2MnCl_6 gelungen ist, wie weiter unten gezeigt wird.

Wir haben nun zunächst die zuerst von NICKLES beschriebene ätherisch-salzsäure Lösung des Manganoxys resp. Mangansuperoxyds noch einmal untersucht, und zwar in der Richtung, daß wir unter möglicher Vermeidung einer Reduktion organische Basen oder deren Chlorhydrate auf sie einwirken ließen. Bei Anwendung von Pyridin oder Chinolin erhält man so dunkelgrüne, gut krystallisierte Verbindungen des Typus $MnCl_3 \cdot 2RHCl$,¹ welche an der Luft schnell unter Entfärbung und Verlust von Pyridin oder Chinolin in die entsprechenden Manganoxydulsalze übergehen, im Exsiccator über Schwefelsäure dagegen ziemlich gut längere Zeit haltbar sind. Auf diese Weise läßt sich bei vorsichtigem Arbeiten fast das gesamte in der ätherischen Lösung befindliche Mangan als Trichlorid fällen; die grüne Lösung enthält demnach kein freies Tetrachlorid; es scheint vielmehr, daß $MnCl_4$ als solches nicht existenzfähig ist. Bei der Darstellung der ätherischen Lösung ist es überdies gleichgültig, ob man vom Manganoxyd, vom Manganoxydroxydul oder vom Mangandioxyd ausgeht; nur tritt naturgemäß bei Anwendung des Dioxyds eine starke Reduktion unter Chlorentwicklung ein. In allen Fällen enthält das Filtrat vom auskrystallisierten Trichloriddoppelsalz geringe Mengen Manganchlorür, welche sich aus der hellbraunen oder farblosen Lösung allmählich ausscheiden.

Es dürfte hierdurch definitiv erwiesen sein, daß die grüne Lösung von NICKLES unter keinen Umständen Mangantetrachlorid enthält. Handelt es sich um die Darstellung größerer Mengen der gesamten organischen Doppelsalze, so wendet man an Stelle des mit Salzsäure gesättigten Äthers, welcher nur wenig Manganoxye löst, besser alkoholische Salzsäure von mäßiger Konzentration an; man erhält so eine bei weitem konzentriertere grüne Lösung. Am vorteilhaftesten gestaltet sich aber die Darstellung, wenn man Kalium-

¹ Nach der oben entwickelten Auffassung von FRANKE, nach welcher das Manganchlorid $Mn_2Cl_6 = MnMnCl_6$ zu schreiben ist, müßte die Formel dieser Doppelsalze verdoppelt werden; im folgenden soll der Einfachheit halber stets $MnCl_3$ geschrieben werden. Übrigens ist nicht zu leugnen, daß die Existenz von Doppelsalzen des Manganchlorids nicht gerade zu Gunsten der Konstitution $MnMnCl_6$ zu sprechen scheint. Denn wenn im Manganchlorid selbst schon ein Doppelchlorid vom Typus des Kaliumplatinchlorids vorliegt, also eine nach sonstigen Erfahrungen „gesättigte“ Verbindung, so erscheint die Befähigung einer solchen Verbindung zur Doppelsalzbildung befremdend.

permanganat mit alkoholischer Salzsäure behandelt. Es tritt hierbei eine lebhafte Reaktion unter Entwicklung von Chlor und Aldehyd ein. Mäßigt man dieselbe durch Kühlung, so resultiert eine tiefgrüne, sehr konzentrierte Lösung von Mangantrichlorid, aus der nach Zusatz von Pyridin das Doppelsalz in glänzenden grünen Nadeln auskrystallisiert.

Diese Resultate legten die Frage nahe, ob man nicht durch gemäßigte Reduktion von Permanganaten auch Verbindungen des Manganetetrachlorids erhalten könne. Derivate von MnCl_4 sind, abgesehen von FRANCKE's hypothetischem MnMnCl_6 , bisher überhaupt nicht bekannt, denn auch die von NICKLÈS¹ als Manganetrafluorid und Manganetrafluoriddoppelsalze beschriebenen Körper haben sich nach den Untersuchungen von CHRISTENSEN¹ zweifellos als Trifluoride erwiesen.² Maßgebend für den einzuschlagenden Weg war der Gedanke, daß solche „Mangansuperoxydsalze“, in denen also MnO_2 als Basis fungiert, wenn sie überhaupt existenzfähig wären, unter der Einwirkung des Wassers noch leichter Hydrolyse erleiden müßten als die Manganoxysalze, daß also Wasser bei der Darstellung durchaus auszuschließen war. Es wurde das am besten durch Arbeiten mit Eisessig erreicht. Da sich Mangansuperoxyd, resp. dessen Hydrate in Eisessig kaum lösen, so wurde zunächst versucht, durch vorsichtig reduzierende Einwirkung von Eisessig auf Permanganate zu einer Lösung zu gelangen, welche das Mangan als Superoxyd, resp. Tetraacetat enthielte. Läßt man Eisessig auf fein gepulvertes KMnO_4 einwirken, so entsteht unter stürmischer Reaktion eine tiefbraune Lösung, welche der jodometrischen Analyse nach auf

¹ NICKLÈS, *Compt. rend.* **65**, 107; CHRISTENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] **34**, 35; **35**, 57 und 161.

² Neuerdings hat REITZENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **18**, 290) eine Verbindung $\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ beschrieben. Dieselbe soll aus der braunen Lösung von Mangansuperoxyd in konz. HCl durch Zusatz von Pyridin und Eindampfen auf dem Wasserbade sich in schönen hellgrünen Krystallen ausscheiden. Nach unseren Erfahrungen erscheint die Bildung eines Manganetetrachlorids unter solchen Bedingungen ausgeschlossen. Der Übergang der braunen Färbung der Lösung in hellgrün beim Eindampfen beweist schon, daß dabei eine Reduktion eintritt, die auch, wovon wir uns durch Wiederholung des Versuches überzeugten, durch reichliche Entwicklung von Chlor kenntlich wird. Daß das Pyridin aus einer so stark salzsauren Lösung als freie Base in die Verbindung eingehen soll, ist ebenfalls unwahrscheinlich, auch wenn man den stark negativen Charakter des hypothetischen MnCl_4 in Betracht zieht.

2 Mol. MnO_2 1 Mol. Mn_2O_3 oder auf 3 Mol. MnO_2 1 Mol. MnO enthält. Aus dieser Lösung läßt sich ein gut krystallisierendes, konstant zusammengesetztes Acetat isolieren, welches höher oxydiert ist als die Lösung, nämlich auf 3 Mol. MnO_2 1 Mol. Mn_2O_3 oder — was in Bezug auf den Oxydationsgrad dasselbe ist — auf 4 Mol. MnO_2 1 Mol. MnO enthält. Die Zusammensetzung der Verbindung läßt sich ungezwungen wohl nur durch die komplizierte Formel:

ausdrücken. Ein Tetraacetat scheint also das Mangansuperoxyd nicht bilden zu können; aus der essigsauen Lösung, in welcher sich mit MnO_2 Mn_2O_3 resp. MnO im labilen Gleichgewicht befinden,¹ scheidet es sich in Verbindung mit dem Acetat des niederen Oxyds aus. Diese Verbindung leitet sich ab von einem hypothetischen Oxyd Mn_5O_9 , welches als ein „Manganomanganit“ $4\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO}$ oder als „Manganimanganit“ $3\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ betrachtet werden kann.

Leitet man nun in die braune essigsauere Lösung gasförmige Salzsäure ein, so erzielt man, je nach der Arbeitsweise, ein verschiedenes Resultat. Es war zu erwarten, daß das in der Lösung befindliche Kaliumacetat (vom KMnO_4 herrührend) in die entstehende Verbindung als KCl eingehen würde. In diesem Falle würde aber der Gehalt der Lösung an K-Ionen weder bei Bildung eines Doppelsalzes $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$, noch bei der eines solchen der Zusammensetzung $\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ ausreichend sein, um alles Mangan zu binden. Es wurde deshalb von vornherein noch 1 Mol. Kaliumacetat zur Lösung des Permanganats zugefügt.

Beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine solche Lösung kann theoretisch entweder — für den Fall, daß keine Reduktion eintritt — MnCl_4 neben MnCl_3 , entstehen oder es wird sich unter Reduktion nur MnCl_3 bilden, vorausgesetzt, daß die Reduktion nicht noch weiter fortschreitet. Beide Möglichkeiten lassen sich realisieren.

1. Läßt man nämlich die Salzsäure nur kurze Zeit einwirken, so erhält man — ohne daß eine Chlorentwicklung bemerkbar wird — ein Zwischenprodukt, welches den Analysen nach sowohl

¹ Es ist das einfach der Ausdruck der Thatsache, daß MnO_2 als solches in wasserfreier Essigsäure nicht löslich ist, daß vielmehr eine gewisse Menge der niedrigeren, basischeren Oxydationsstufe vorhanden sein muß, wenn die Lösung im Gleichgewicht bleiben soll. Auch das Manganoxyd ist in Eisessig schwer löslich, darum verwendet CHRISTENSEN zur Darstellung des Mangantriacetats das Manganoxoxydul, welches infolge seines doppelt so großen Gehaltes an Oxydul leichter löslich ist.

Tetra- als auch Trichlorid enthält und der Zusammensetzung $\text{MnCl}_4 \cdot \text{MnCl}_3 \cdot 5\text{KCl}$, also seinem Oxydationsgrade nach der essigsauren Lösung entspricht, aus der es sich abscheidet.

2. Setzt man dagegen das Einleiten der Chlorwasserstoffsäure bis zur Sättigung fort, so bildet sich nur das bereits von NEUMANN dargestellte Mangantrichloriddoppelsalz $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$. Hervorzuheben ist, daß auch in diesem Falle, wenn man vorsichtig arbeitet, eine Chlorentwicklung, d. h. eine Reduktion, nicht zu beobachten ist. Es ist dieses Verhalten wohl nur so zu erklären, daß die essigsaure Lösung, welche bei der Reduktion des Permanganats entsteht, nicht Mn_2O_3 neben MnO_2 enthält, sondern Manganoxydul, und daß letzteres resp. das daraus entstehende Manganchlorür beim erschöpfenden Einleiten von Salzsäure durch das aus dem MnO_2 primär gebildete Tetrachlorid, welches als energischer Chlorüberträger wirkt, zu Trichlorid oxydiert wird, so daß am Schlusse der Reaktion nur Trichlorid vorhanden ist.

3. Anders verläuft der Vorgang, wenn man den Zusatz von Kaliumacetat fortläßt, so daß also freies, nicht an KCl gebundenes Manganchlorid in Lösung bleiben muß. In diesem Falle tritt beim Einleiten von HCl sehr bald eine Chlorentwicklung auf; trotzdem man aus dieser Erscheinung auf eine weitergehende Reduktion schließen sollte, ist der sich hierbei ausscheidende Körper ein Doppelsalz des Mangan-tetrachlorids von der normalen Zusammensetzung $\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$, während das Filtrat, welches im ersten Stadium der Einwirkung freies Mangantrichlorid enthält, wovon man sich durch Zusatz von Pyridin überzeugen kann, schließlich unter Entfärbung zu Manganchlorür reduziert wird. Die Chlorentwicklung ist demnach in diesem Falle der Zersetzung des nach (2) zunächst gebildeten freien MnCl_3 zuzuschreiben. Die Festigkeitsverhältnisse der in der Lösung sich bildenden Chloride und dementsprechend ihr Gleichgewichtszustand wird demnach durch die Anzahl vorhandener Kaliumionen wesentlich beeinflusst. Der Vorgang verläuft anders, wenn das ganze in der Lösung befindliche Mangan in der Form des Kaliumdoppelsalzes ausgeschieden werden kann, als wenn ein Theil des Mangans als freies Chlorid in der Lösung verbleibt. Als wichtigstes Ergebnis dieser Versuche dürfte der Nachweis zu bezeichnen sein, der hier zum ersten Male einwandsfrei geführt wird, daß Mangantetrachlorid, wenn auch nicht in freier Form, so doch in Lösung und in der Form des Kaliumdoppelsalzes existenzfähig ist. Unsichere Resultate erzielte man dagegen bei Versuchen die den Kaliumdoppelsalzen

entsprechenden Ammoniumsalze darzustellen, wenigstens konnte eine Verbindung $\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ nicht erhalten werden. Wurde Ammoniumpermanganat mit Eisessig reduziert, so schied sich beim Einleiten von HCl ein äußerlich dem Kaliumsalz ähnlicher krystallinischer Niederschlag aus, welcher nur sehr wenig Ammoniak ($1-2\%$), außerdem aber auch Essigsäure enthielt und dem Oxydationsgrade nach sich einer Verbindung MnCl_4 stark näherte ($\text{Mn}:\text{akt. Cl}=1:1.7$). Setzte man der essigsäuren Lösung, wie oben, von vornherein essigsäures Ammonium zu, so entstand wiederum ein Doppelsalz des Mangantrichlorids. Ob der so erhaltene Körper wirklich homogen ist, dürfte im Hinblick auf seine merkwürdige Zusammensetzung $2\text{MnCl}_3 \cdot 8\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CH}_3\text{COOH}$, fraglich sein. Versuche mit Cäsiumpermanganat ergaben nur die Verbindung $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{CsCl}$; Thalliumpermanganat scheidet beim Einleiten von Salzsäure in die mit Essigsäure reduzierte Lösung Thalliumchlorür ab. — Die „Eisessigmethode“ läßt sich nicht nur für die Darstellung der Doppelchloride des Manganoxys mit Erfolg anwenden, sondern auch für die Darstellung der Doppelsulfate. Die von FRANKE¹ auf anderem Wege erhaltene Verbindung $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ läßt sich aus der Eisessiglösung des Kaliumpermanganats mittels konzentrierter Schwefelsäure in quantitativer Ausbeute gewinnen. Bei dem Versuch, das entsprechende Ammoniumsalz darzustellen, wurde wiederum die Erfahrung gemacht, daß der entstehende Körper nur sehr wenig Ammoniak enthielt; auch bei Zusatz von Ammoniumacetat liefs sich eine Verbindung von konstanter Zusammensetzung nicht gewinnen.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung der grünen Manganchloridlösung.

Zur Darstellung dieser Lösung werden die Oxyde des Mangans, nämlich Mn_2O_3 , Mn_3O_4 oder MnO_2 , in kleinen Mengen mit wasserfreiem, salzsäuregesättigtem Äther übergossen; das Oxyd löst sich dabei auf und man erhält eine tiefgrüne Lösung, welche jedoch stets nur wenig Chlorid enthält. Um konzentriertere Lösungen darzustellen, wendet man mit Salzsäure gesättigten absoluten Alkohol an. Nachdem Versuche mit rein dargestellten Oxyden ergeben hatten, daß es gleichgültig ist, von welchem Oxyd man ausgeht (siehe die Einleitung), wurde zu den Versuchen im größeren Maßstabe vor-

¹ *Journ. pr. Chem.* [2] 36, 453.

wiegend ein von der Firma E. MERCK in Darmstadt bezogenes „Manganoxyd“ verwendet, welches nach den Resultaten der jodometrischen Analyse noch gewisse Mengen Manganoxydul resp. Manganoxidoxydul enthält. Dieses Oxyd wurde in einem trockenen Kolben von 300—500 ccm Inhalt mit der alkoholischen Salzsäure übergossen und unter kräftigem Schütteln in Lösung gebracht. Hierbei erwärmt sich die Flüssigkeit ziemlich stark und wird von Zeit zu Zeit mit Wasser gekühlt. Eine Chlorentwicklung ist dabei nicht zu beobachten. Die tiefgrüne Lösung wird dann schnell zur Entfernung ungelöster Partikel bei bedecktem Trichter in eine trockene Saugflasche abgesaugt, da sie durch Faltenfilter nur äußerst langsam filtriert.

Die so erhaltene ätherische oder alkoholische Lösung zersetzt sich mit der geringsten Menge Wasser sofort unter Abscheidung von Manganoxydhydrat; so lange sie einen genügenden Überschufs freier Salzsäure enthält, kann man sie kurze Zeit erhitzen, auch aufkochen, ohne dafs sichtbare Zersetzung eintritt; bei längerem Erhitzen dagegen reduziert sie sich unter Entfärbung. Beim Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali tritt ebenfalls allmähliche Reduktion ein und es bleibt schliesslich Manganchlorür zurück. Auch Zusatz von in Alkohol löslichen Metallchloriden, wie HgCl_2 , und anderen bewirkt sofort Reduktion. Wird die grüne Lösung mit genügenden Mengen salzsäurefreien absoluten Alkohols versetzt, so geht die grüne Farbe allmählich in violettrot bis rotbraun über. Durch Zusatz von Äther wird sie dann wieder grün.

2. Mangantrichloridpyridinchlorhydrat,

Versetzt man die filtrierte grüne alkoholische Lösung mit einem Überschufs einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Pyridinchlorhydrat und fügt unter Umschütteln wasserfreien Äther hinzu, so beginnt die Ausscheidung des Pyridindoppelsalzes, welche man durch Einstellen des geschlossenen Kolbens in Eis vervollständigt. Der abgeschiedene schwarzgrüne Niederschlag wird möglichst schnell abgesaugt, mit wasserfreiem Äther kurze Zeit gewaschen und dann über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet und aufbewahrt. So dargestellt bildet das Doppelsalz meist eine anscheinend amorphe oder doch nur undeutlich krystallinische Masse. In glänzenden, gut ausgeprägten schwarzgrünen Nadeln erhält man es, wenn man die Lösung des Mangantrichlorids nicht aus Manganoxyd, sondern durch Reduktion von Kaliumpermanganat mit alkoholischer Salz-

säure darstellt. Die hierbei stattfindende Reaktion ist, falls man mit HCl gesättigten Alkohol anwendet, explosivartig heftig und die Reduktion schreitet weiter fort, als beabsichtigt, was sich durch die unreine grüne Farbe der Lösung dokumentiert. Man übergießt daher das fein gepulverte Kaliumpermanganat (5 g) mit 50 ccm absoluten Alkohols und fügt dann ungefähr das gleiche Volum mit HCl gesättigten Alkohols unter Schütteln und Kühlung hinzu, wobei die Lösung eine reine, tiefdunkelgrüne Färbung annimmt. Man stellt dann den Kolben geschlossen einige Zeit in eine Kältemischung, wobei das gebildete Chlorkalium vollständig auskristallisiert, saugt schnell ab und fügt zur Lösung in Alkohol gelöstes salzsaures Pyridin. Das Doppelsatz kristallisiert dann in glänzenden Nadeln aus und wird, wie oben mitgeteilt, getrocknet und aufbewahrt.

In wasserfreier Atmosphäre hält sich die Verbindung längere Zeit unverändert; an der Luft und im Präparatenglas giebt sie schnell Chlor ab und reduziert sich unter Entfärbung zu Oxydulsalz. In absolutem Alkohol löst sie sich mit rotbrauner Farbe,¹ in salzsäurehaltigem dagegen wieder grün; Äther fällt aus beiden Lösungen das Doppelsatz wieder aus, jedoch reduziert es sich dabei teilweise und wird immer heller, je öfter man löst und wieder fällt. Eine Reinigung auf diesem Wege ist also nicht möglich. Wasser löst das Salz zuerst klar mit rotbrauner Farbe auf; die Lösung trübt sich aber schnell unter Abscheidung von Manganoxydhydrat.

Die Analyse dieser, wie auch die der meisten anderen untersuchten Manganverbindungen wurde in der Weise ausgeführt, daß man die Substanz direkt in mit schwefliger Säure versetztes Wasser einwog, die schweflige Säure durch Kochen entfernte und das Mangan nach bekannter Methode mit Schwefelammonium als Sulfid fällte und bestimmte. Die Bestimmung des Chlors kann in den meisten Fällen durch Titration nach VOLHARD erfolgen, indem man die schwefligsaure Lösung der Substanz in der bekannten Weise mit Silbernitrat und Rhodanlösung titriert; die Titration muß aber so-

¹ Der Übergang der grünen Farbe in braun, unter Einwirkung des Alkohols, beruht zweifellos auf der hydrolysirenden Wirkung der Hydroxylgruppe und ist ebenso aufzufassen wie die Einwirkung von Wasser; nur schreitet bei Anwendung von Alkohol die Hydrolyse sehr langsam fort, so daß noch Gleichgewicht zwischen Basis und Säure besteht und keine Ausscheidung von Oxyd stattfindet, die man erst nach längerem Stehen der alkoholischen Lösung beobachtet.

fort nach der Lösung erfolgen; bleibt dieselbe auch nur kurze Zeit stehen, so ist der Endpunkt beim Zurücktitrieren nicht mehr scharf zu erkennen. Es dürfte sich hier um eine störende Einwirkung des Pyridins handeln. Die Oxydationsstufe wurde durch Ermittlung des bei Destillation mit rauchender HCl frei werdenden „aktiven“ Chlors ermittelt. Die organischen Basen wurden aus der Differenz berechnet.¹

Berechnet:		Gefunden:		
Mn	= 14.03 %	14.61	14.00 %	
Cl	= 45.13 „	44.70	44.20	44.67 %
PyH	= 40.84 „	—	—	—
<hr/>				
	100.00 %			
Akt. Cl	= 9.03 %	8.60	8.88	8.60 %

Da das Atomverhältnis von Mangan zu „aktivem“ Chlor wie 1 : 1 ist, so liegt zweifellos ein Manganoxydsalz vor. Die Analysen lassen deutlich erkennen, daß die Substanz bereits einen geringen Chlorverlust erlitten hat. Bei der großen Zersetzlichkeit derselben ist ein solcher fast unvermeidlich.

3. Mangantrichloridchinolinchlorhydrat, $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$.

Dieses Doppelsalz ist viel zersetzlicher wie das Pyridinsalz und ist dementsprechend schwerer rein zu erhalten. Versucht man alkoholische Lösungsmittel bei der Darstellung anzuwenden, so tritt beim Zusatz der organischen Base partielle Reduktion des Mangantrichlorids ein und man erhält ein sehr unreines Produkt. Das führte auf den Gedanken, die durch Reduktion von Permanganaten mittels Eisessig erhaltene braune Acetatlösung (siehe weiter unten und in der Einleitung) zur Darstellung des Chinolinsalzes zu verwenden. Kaliumpermanganat ist für diesen Zweck nicht geeignet, da Salzsäure aus der Kaliumacetat enthaltenden Reduktionsflüssigkeit die in der Einleitung besprochenen und weiterhin näher zu beschreibenden Kaliumdoppelsalze abscheidet. Allerdings kann man das Chinolinsalz aus dem Filtrat vom Doppelsalze $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$, welches freies Mangantrichlorid enthält, isolieren, ebenso wie das

¹ Mehrere Zahlen für denselben Bestandteil beziehen sich in den mitgeteilten Analysenresultaten fast stets auf Präparate verschiedener und verschiedenartiger Darstellungen. Da alle diese Substanzen sich nicht umkrystallisieren lassen, ist dies der einzige Weg, um ihre Homogenität zu erweisen.

Pyridinsalz; in besserer Ausbeute erhält man es aber, wenn man vom leicht löslichen Calciumpermanganat ausgeht und dieses nach der weiter unten zu beschreibenden Methode mit Eisessig reduziert. Die so erhaltene braune Lösung scheidet beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure kein den Kaliumsalzen entsprechendes Calciumdoppelchlorid aus. Fügt man dann in Eisessig gelöstes Chinolinchlorhydrat zu, so scheidet sich das Chinolinsalz in reinem Zustande aus.¹ Es gleicht in allen Punkten dem Pyridinsalz, nur ist es noch bedeutend unbeständiger.

4. Mangandibromidpyridinbromhydrat,
 $\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$.

NICKLÈS² giebt an, durch Einwirkung von ätherischer Bromwasserstoffsäure auf Mangansuperoxyd Manganetetrabromid in Lösung erhalten zu haben. Bei Wiederholung des Versuches fanden wir, daß frisch gefälltes Mangansuperoxydhydrat sich allerdings sowohl in ätherischer wie in alkoholischer Bromwasserstoffsäure mit gelbbrauner Farbe löst; die Färbung rührt aber zweifellos von freiem Brom her. Setzt man zur alkoholisch-bromwasserstoffsäuren Lösung eine alkoholische Lösung von Pyridinbromhydrat, so scheidet sich, ohne daß sich weitere Reduktion durch Bromentwicklung bemerkbar macht, sofort obiges Doppelsalz des Manganbromürs ab. Mit Alkohol und Äther gewaschen stellt es weiße Nadeln dar, die sich beim Umkrystallisieren zersetzen und in feuchter Luft zerfließen.

Berechnet:	Gefunden:
Mn = 10.28 %	10.48 %
Br = 59.81 „	59.30 „

Mangandibromiddipyridin,
 $\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Diese additionelle Verbindung wurde dargestellt im Hinblick auf die von REITZENSTEIN jüngst hervorgehobene Analogie, die zwischen der Zusammensetzung der Hydrate, der Ammoniak- und der Pyridinverbindungen von Salzen zweiwertiger Metalle besteht.³

¹ Die Operationen sind alle unter guter Kühlung mit Wasser vorzunehmen.

² NICKLÈS, *Ann. Chim. Phys.* [4] 5, 161.

³ REITZENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* 18, 254. Vergl. auch WERNER, *Z. anorg. Chem.* 21, 201.

Aus der von REITZENSTEIN gegebenen Übersicht geht unter anderem hervor, daß für die Maximalanzahl der von irgend einem Salze addirten Pyridinmoleküle auch der Charakter des mit dem Metallatome verbundenen Säurerestes in Betracht kommt. In dieser Beziehung erscheint es auffällig, daß, während die Chloride im Maximum vier Moleküle Pyridin aufzunehmen vermögen, die Bromide und Jodide sich mit sechs Molekülen Pyridin vereinigen können. Allerdings sind nur drei solche Verbindungen bekannt, nämlich $\text{CuBr}_2 \cdot 6\text{Pyr}$, $\text{CdBr}_2 \cdot 6\text{Pyr}$ und $\text{CdJ}_2 \cdot 6\text{Pyr}$.

Da es von Interesse erschien, das Material in dieser Richtung zu erweitern, so wurde die Einwirkung von Pyridin auf Manganbromür studiert. Es konnte hier aber nur eine Dipyridinverbindung erhalten werden. Dieselbe krystallisiert auf Zusatz von Pyridin zu einer wässerigen Lösung von Manganbromür in weißen Krystallen aus.

Berechnet:	Gefunden:
Mn = 14.75 %	14.96 %
Br = 42.87 „	42.26 „

Die Verbindung giebt beim Erwärmen mit Wasser Pyridin ab. Sie entspricht ihrer Zusammensetzung nach dem Chlorid $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{Pyr}$.

Einwirkung von Eisessig auf Kaliumpermanganat.

5 g fein gepulvertes KMnO_4 werden in einem trockenen Kolben von ca. 300 ccm Inhalt mit 150 ccm Eisessig übergossen. Ein Teil des Permanganats löst sich dabei mit violetter Farbe. Erhitzt man nun auf dem Drahtnetz mit kleiner Flamme, so beginnt unter langsamer Braunfärbung der Flüssigkeit nahe dem Siedepunkt eine heftige Reaktion unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure. Man entfernt die Flamme und läßt die Reaktion von selbst zu Ende gehen. Man erhitzt darauf noch einmal kurze Zeit zum Sieden und läßt dann erkalten. Die so erhaltene Reduktionsflüssigkeit ist rotbraun und fast undurchsichtig. Da sie häufig noch unangegriffene Partikel von KMnO_4 enthält, wird sie durch eine mit wenig Asbest oder Glaswolle bedeckte Siebplatte in eine trockene Saugflasche schnell abgesaugt.

Zur Bestimmung der Oxydationsstufe dieser Lösung wurde in einer nicht abgewogenen Menge derselben das Verhältnis des Mangans zum wirksamen Sauerstoff resp. Chlor durch Destillation mit rauchender Salzsäure ermittelt.

Auf 0.1239 g Mn wurden 0.1207 g Cl entwickelt.

Mn : Cl = 1 : 1.5 = 2 : 3.

Dieses Verhältniß entspricht einer Zusammensetzung der Lösung $2\text{MnO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ oder — was in Bezug auf die Oxydationsstufe dasselbe ist — $3\text{MnO}_2 + \text{MnO}$.

Wie in der Einleitung erörtert wurde, hat letztere Auffassung im Hinblick auf die bei der Einwirkung von HCl gewonnenen Resultate die größere Wahrscheinlichkeit für sich.

Mangandioxydmanganiacetat,

Kühlt man die braune Lösung schnell ab, so beginnt die Abscheidung von olivgrünen bis schwarzen wohlausgebildeten Krystallen von durchaus homogener Ausbildung. Diese Krystalle halten sich, nachdem man sie über Ätzkali getrocknet hat, in trockener Atmosphäre, auch im Präparatengläschen, sehr lange unverändert. In Eisessig lösen sie sich nicht wieder auf. Mit Wasser zersetzen sie sich sofort. Fügt man zur Mutterlauge des Salzes wenige Kubikzentimeter Wasser, so krystallisiert das von CHRISTENSEN beschriebene Triacetat $\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. Die Analyse der obigen Verbindung wurde in der Weise ausgeführt, daß man das Mangan durch Verglühen der Substanz und Wägen als Mn_3O_4 und die Essigsäure durch Elementaranalyse bestimmte. Das Resultat läßt im Zweifel darüber, ob man die Verbindung, wie oben geschehen, als Superoxydoxydverbindung oder als Superoxydoxydulverbindung im Sinne der Formel $4\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 6\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ zu formulieren hat. Außerdem ist es natürlich auch möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich, daß ein Teil der Sauerstoffatome des MnO_2 durch Essigsäurereste ersetzt ist. Man hat kein Mittel, um unter diesen Möglichkeiten zu unterscheiden.

I. Berechnet für $3\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 \cdot$ 2Essigs.:	II. Berechnet für $4\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot$ 6Essigs.:	Gefunden:			
Mn = 32.54 %	31.21 %	31.50	31.44	31.34	31.65 %
C = 22.70 „	21.79 „	22.89	23.27	—	— „
H = 3.07 „	3.40 „	3.18	2.99	—	— „
O = 41.69 „	43.60 „	—	—	—	—

Das atomistische Verhältniß von Mangan zu „aktivem“ Chlor in der Verbindung ist, entsprechend obigen Formeln 5:8.

Berechnet mit HCl
entwickeltes Cl für I:

$\text{Cl} = 33.51 \%$

Berechnet für II:

32.15%

Gefunden:

31.98%

**Einwirkung von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure
auf die Acetatlösung.**

**Mangantrichloridchlorkalium,
 $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$.**

Die Reduktion des Kaliumpermanganats mit Eisessig wird in derselben Weise wie oben ausgeführt, nur löst man im Eisessig die für ein Molekül berechnete Menge frisch geschmolzenen Kaliumacetats auf. Der Kolben mit der braunen Reduktionsflüssigkeit wird mit Wasser gekühlt, während man gut getrocknete gasförmige Salzsäure im schwachen Strome bis zur Sättigung einleitet. Hierbei ist am Schluß eine schwache Chlorentwicklung zu beobachten. Der entstandene braune krystallinische Niederschlag wird rasch bei möglichst bedecktem, trockenem Trichter abgesaugt, mit Eisessig schnell gewaschen, bis derselbe farblos abläuft und dann im Exsiccator über Schwefelsäure und Stangenkali von der Essigsäure befreit. Der so erhaltene Körper hat der Analyse nach die Zusammensetzung $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$ und ist identisch mit der von NEUMANN¹ auf anderem Wege erhaltenen Verbindung.

**Mangantetrachloridtrichloridchlorkalium,
 $\text{MnCl}_4 \cdot \text{MnCl}_3 \cdot 5\text{KCl}$.**

Bei der Darstellung dieses Zwischenproduktes verfährt man wie oben, unterbricht aber das Einleiten der Salzsäure nach kurzer Zeit, ohne abzusättigen. Wird die Operation richtig geleitet, vor allen Dingen gut gekühlt, so darf dabei nicht die geringste Spur Chlor entweichen. Der erhaltene braune krystallinische Niederschlag ist äußerlich von dem des Doppelsalzes $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$ kaum zu unterscheiden; vielleicht ist er eine Nuance dunkeler und jedenfalls noch leichter zersetzlich, als jener.

Berechnet:	Gefunden:	
Mn = 15.06 %	15.19	15.19 %
Cl = 58.14 „	57.30	57.22 „
K = 26.80 „	28.49	28.85 „

Das atomistische Verhältnis von Mangan zu „aktivem“ Chlor ist, entsprechend einer Verbindung von MnCl_4 mit $\text{MnCl}_3 = 2:3$.

Berechnet akt. Cl:	Gefunden:	
Cl = 14.54 %	14.63	14.34 %

¹ l. c.

Mangantetrachloridchlorkalium, $\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$.

Zur Darstellung dieses Salzes wird Kaliumpermanganat in derselben Weise mit Eisessig reduziert, wie oben angegeben; nur muß der Zusatz von Kaliumacetat, der dort eine vollständige Überführung des beim Einleiten von HCl entstehenden Manganchlorids in das Kaliumdoppelsalz bezweckte, hier fortgelassen werden, damit die Lösung freies Manganchlorid enthält (siehe in der Einleitung). Zum Unterschied von den beiden Fällen, in denen Kaliumacetat zugesetzt wurde, tritt hier beim Einleiten von HCl , welches man bis zur Sättigung fortsetzt, sehr bald freies Chlor auf, während sich ein dunklerer, fast schwarzer krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Die Ausbeute an dessen Salz ist bei weitem geringer als in den anderen Fällen. Das Filtrat ist, da es noch freies Mangantrichlorid gelöst enthält, braun, und wird schliesslich bei lange fortgesetztem Einleiten von HCl unter Bildung von MnO_2 farblos. Fügt man zu dem braunen Filtrat des Tetrachloridsalzes Pyridin zu, so krystallisiert sofort die oben beschriebene Verbindung $\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{PyrHCl}$ in glänzenden, schwarzgrünen Nadeln aus. Es ist dies eine der besten Darstellungsweisen dieses Salzes. — Die Analyse des schwarzen Niederschlages ergab:

Berechnet für K_2MnCl_6 :	Gefunden:	
Mn = 15.91 %	16.43	16.11 %
Cl = 61.63 „	59.81	59.67 „
K = 22.56 „	23.15	23.97 „

Das atomistische Verhältnis vom Mn zu „aktivem“ Chlor ist den jodometrischen Analysen nach 1:1.8, während die Formel $\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ 1:2 verlangt. Die Differenz ist eine Folge der außerordentlich leichten Zersetzlichkeit der Substanz, die schon beim Trocknen geringe Mengen Chlor abgibt und vollkommen unzersetzt nicht zur Analyse gebracht werden kann. Dies drückt sich auch in obigen Analysenwerthen aus, die für Chlor zu niedrig, für Mangan und Kalium zu hoch sind.

Berechnet akt. Cl:	Gefunden:		
Cl = 20.49 %	18.82	18.27	18.37 %

Ist das Salz einmal trocken, so hält es sich im Exsiccator¹

¹ Beim Trocknen und Aufbewahren aller dieser Verbindungen ist der Exsiccator niemals zu evakuieren, da im Vakuum viel leichter Chlor abgegeben wird, als bei Atmosphärendruck.

längere Zeit, an der Luft zersetzt es sich unter Chlorabgabe sehr schnell.

Versuche mit Ammoniumpermanganat.

Wie in der Einleitung mitgeteilt, schlugen die Versuche, den Kaliumdoppelsalzen entsprechende Ammoniumdoppelsalze darzustellen, fehl. Zwar verläuft die Reduktion des Ammoniumpermanganats mit Eisessig analog der des Kaliumpermanganats, die Einwirkung von gasförmiger Salzsäure liefert jedoch Produkte, deren Einheitlichkeit zweifelhaft ist. Setzt man essigsäures Ammonium zu, so erhält man ein Ammoniumdoppelsalz des Mangantrichlorids, welches außerdem noch Essigsäure enthält. Der Vollständigkeit halber sei die Analyse aufgeführt. Dieselbe würde die Formeln $\text{MnCl}_3 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (I) oder $\text{MnCl}_3 \cdot 5\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (II) möglich erscheinen lassen.

Berechnet für I:	Berechnet für II:	Gefunden:
Mn = 13.58 %	12.00 %	12.79 %
Cl = 61.25 „	61.81 „	62.32 „
NH ₄ = 17.79 „	19.64 „	18.53 „
C ₂ H ₄ O ₂ = 7.41 „	6.55 „	6.36 „

Das Verhältnis von Mn:akt. Cl ist = 1:1.

Berechnet für I:	Berechnet für II:	Gefunden:
Cl = 8.7 %	7.7 %	7.27 %

Läfst man andererseits den Zusatz von Ammoniumacetat fort, so erhält man ein Produkt, welches — ebenfalls in Analogie mit den beim Kaliumsalz gemachten Beobachtungen — Mangantrichlorid enthält. Das Verhältnis von Mn zum aktiven Chlor ist annähernd wie 1:2. Der Körper enthält aber nur 1.7—1.9% NH₄ und außerdem noch Essigsäure. Eine rationelle Formel läßt sich aus den bei der Analyse gewonnenen Resultaten nicht ableiten.

Mangantrichloridchlorcäsium, $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{CsCl}$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde vom Cäsiumpermanganat ausgegangen. Da dasselbe noch nirgends beschrieben zu sein scheint, so sei mitgeteilt, daß man es durch doppelte Umsetzung von Silberpermanganat mit Cäsiumchlorid und vorsichtiges Eindampfen des Filtrates vom Chlorsilber in langen, glänzenden, dem KMnO_4 ähnlichen Nadeln erhält. Beim Eindampfen tritt teilweise Zersetzung unter Abscheidung eines hellbraunen Pulvers ein. Letzteres enthält

kein Mangan, ist daher möglicherweise ein höheres Oxyd des Cäsiums. Cäsiumpermanganat ist in Eisessig nur wenig löslich; im übrigen verläuft die Reduktion wie beim Kaliumsalz. Beim Einleiten von HCl scheidet sich ein brauner, krystallinischer, sehr zersetzlicher Niederschlag ab, der die Zusammensetzung $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CsCl}$ hat.

Berechnet:	Gefunden:
Mn = 11.06 %	13.99 % ¹
Akt. Cl = 7.1 „	7.41 „

Thalliumpermanganat, TlMnO_4 .

Aus berechneten Mengen Thallosulfat und Baryumpermanganat erhielt man dieses noch unbekannte Permanganat nach dem Verdunsten der vom BaSO_4 dekantierten Flüssigkeit über Schwefelsäure in großen, fast schwarzen Prismen. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung scheidet sich Thalliumoxyd, Tl_2O_3 , ab. Beim Kochen mit Eisessig tritt dieselbe Reduktionserscheinung ein, wie beim Kaliumpermanganat. Leitet man dann in die essigsäure Lösung Salzsäure ein, so bildet sich kein Manganthalliumchlorid, sondern es fällt Thalliumchlorür aus.

Manganisulfatkaliumsulfat, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$.

Dieses bereits von FRANKE² beschriebene Doppelsalz läßt sich mit Anwendung der „Eisessigmethode“ sehr leicht und in quantitativer Ausbeute rein darstellen. Man fügt zu der, wie oben angegeben, hergestellten Eisessiglösung des Kaliumpermanganats unter Kühlung konzentrierte Schwefelsäure in kleinen Anteilen, wodurch anfangs ein Niederschlag entsteht, der auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure wieder in Lösung geht. Dann kocht man die Flüssigkeit kurze Zeit auf, wobei sich das Doppelsalz quantitativ abscheidet und die Lösung farblos wird. Der braune, krystallinische Niederschlag wird abgesaugt, mit Eisessig ausgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet.

Berechnet:	Gefunden:
Mn = 19.05 %	19.44 %
SO_4 = 67.18 „	67.43 „
K = 13.67 „	13.07 „
Act. Cl = 12.30 „	11.47 „

¹ Das angewandte Cäsiumchlorid enthielt Kaliumchlorid.

² FRANKE, *Journ. pr. Chem.* [2] 36, 453.

Bei dem Versuche, ein analoges Ammoniumdoppelsalz darzustellen,¹ wurden genau dieselben Erfahrungen gemacht wie beim Chlorid; es konnten keine Verbindungen in konstanter Zusammensetzung erhalten werden.

Anhang.

Da, wie vorstehend gezeigt, Eisessig, in anderen Fällen Alkohol,² für die Darstellung höherer, leicht zersetzlicher Chloride, die in wässerigen Flüssigkeiten nicht existenzfähig sind, sich als brauchbare Lösungsmittel erwiesen haben, wurde schliesslich noch versucht, die beim Mangan angewendeten Methoden auf die höheren Oxyde des Eisens, Kobalts, Nickels und Bleis zu übertragen. Positive Resultate erhielt man in dieser Richtung nur beim Blei.

Von höheren Oxyden des Eisens sind nur die leicht zersetzlichen Ferrate bekannt. Löst man Kaliumferrat, welches nach der Vorschrift von MOESER³ rein dargestellt wurde, in Eisessig, so erhält man eine rote, unbeständige Lösung, welche sich unter der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure, wie zu erwarten war, sofort reduziert. — Ein höheres Chlorid des Kobalts ist in Lösung jedenfalls existenzfähig. Lässt man alkoholische Salzsäure auf frisch bereitetes Kobaltsesquioxyd, Co_2O_3 , einwirken, so erhält man eine tief dunkelgrüne Lösung, welche sich aber schon beim Filtrieren durch Papier unter Blaufärbung reduziert. Auch Zusatz von Pyridin zur grünen Lösung bewirkt Reduktion und es krystallisiert eine kornblumenblau gefärbte Pyridinverbindung des Kobaltchlorürs aus. Eisessig löst Kobaltsesquioxyd mit dunkelbrauner Farbe. Wird in die Lösung unter Zusatz von essigsaurem Kalium Salzsäuregas eingeleitet, so scheidet sich unter allmählicher Grünfärbung und schwacher Chlorentwicklung ein grüner Körper aus, der sich dann wieder löst. Nach der Absättigung mit HCl enthält die Lösung nur Kobaltchlorür. Leitet man nur so lange Salzsäure in kleinen Anteilen unter sorgfältiger Kühlung ein, bis nach dem Umschütteln

¹ LEPIERRE, *Compt. rend.* 120, 924.

² Mit Salzsäure gesättigten Methylalkohol verwandte schon vor uns J. KOPPEL für die Darstellung von Doppelsalzen des Certetrachlorids aus Cerdioxyd. (*Z. anorg. Chem.* 18, 305.) Obwohl Methylalkohol-Salzsäure auch auf die Manganoxyde stärker lösend wirkt als Äthylalkohol, so kommt ihm andererseits eine stärker reduzierende Wirkung zu, die seine Verwendung für unseren Zweck ausschloß.

³ MOESER, *Journ. pr. Chem.* 56, 425.

ein schwacher Chlorgeruch gerade bemerkbar wird, so scheidet sich ein grüner krystallinischer Körper aus, welcher, mit Eisessig ausgewaschen und über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet, 14—16% „aktives“ Chlor enthält, sich also jedenfalls von einem „höheren“ Chlorid des Kobalts ableitet. Im übrigen lassen jedoch die bei der Analyse gewonnenen Zahlen keinen sicheren Schluß auf die Zusammensetzung resp. Einheitlichkeit der Substanz zu. — Bei den Versuchen mit Nickel wurden ähnliche Erfahrungen gemacht; nur sind die hier entstehenden Lösungen, wie vorausszusehen war, noch zersetzlicher als die des Kobalts.

Das Bleitetrachlorid und seine Verbindungen sind durch die Untersuchungen von CLASSEN und ZAHORSKI,¹ HUTCHINSON und POLLARD,² FRIEDRICH³ und WELLS und JOHNSTON⁴ bekannt. Zur Darstellung wurde bisher allgemein Bleidichlorid mit rauchender Salzsäure und Chlor behandelt. Die Operation ist langwierig und führt nur schwer zu reinen Produkten. HUTCHINSON und POLLARD haben ihr Bleitetraacetat aus Mennige und Eisessig gewonnen und dieses dann zur Darstellung der Doppelsalze des Tetrachlorids benutzt. — Die Doppelsalze mit organischen Basen erhält man sehr leicht in guter Ausbeute und rein durch Lösen von Bleisuperoxyd in alkoholischer Salzsäure. Die Lösung enthält Bleitetrachlorid. Man stellt ein kleines Becherglas mit mäßig konzentrierter alkoholischer Salzsäure in Eis und fügt in kleinen Anteilen, unter Umrühren, am besten frisch dargestelltes Bleidioxyd zu. Man läßt dann die Flüssigkeit etwa noch 10 Minuten unter zeitweiligem Umrühren stehen, wobei sich alles mit gelber Farbe löst. Eine geringe Reduktion ist dabei nicht zu vermeiden; es scheidet sich etwas Bleidichlorid ab, von dem man abgiefst. Die gelbe Lösung kann dann zur Darstellung der Doppelsalze direkt verwendet werden. Beständiger wird sie, wenn man sie unter Kühlung mit gasförmiger HCl sättigt.

Auf Zusatz von Pyridin krystallisiert das bereits bekannte Pyridinsalz, $PbCl_4 \cdot 2PyrHCl$, in schönen gelben Krystallen aus. Dasselbe wurde mit Alkohol und Äther gewaschen.

¹ CLASSEN und ZAHORSKI, *Z. anorg. Chem.* **4**, 100.

² HUTCHINSON und POLLARD, *Journ. Chem. Soc.* **69**, 212.

³ FRIEDRICH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1434.

⁴ WELLS und JOHNSTON, *Z. anorg. Chem.* **4**, 337.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 36.1 %	36.31 %
Akt. Cl = 11.1 „	11.72 „

Sehr schön krystallisierte Doppelsalze giebt die Lösung auch mit Di- und Triäthylaminchlorhydrat, ebenso mit Tetramethylammoniumchlorid. Ein besonders schön in citronengelben Blättchen krystallisierendes Salz liefert Monomethylanilin. Von diesen neuen Doppelsalzen wurde nur analysiert das

Dasselbe zeichnet sich durch besondere Beständigkeit aus.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 37.47 %	37.94 37.40 %

Alkoholische Bromwasserstoffsäure reduziert Bleisuperoxyd unter allen Umständen unter Bildung von Bleidibromid.

Berlin N., Wissenschaftl.-chemisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. September 1899.