

Untersuchungen über Manganverbindungen.

Von

ODIN T. CHRISTENSEN.

I.

Über Ammoniumpermanganat.

Vor einigen Jahren habe ich zur Darstellung verschiedener Manganverbindungen die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und einem Manganosalz in Gegenwart eines Überschusses der betreffenden Säure empfohlen,¹ indem die zwei Manganoxyde Mn_2O_7 und MnO dabei nach der Gleichung $Mn_2O_7 + 8MnO = 5Mn_2O_3$ reagierten.

Die Anwendung von Kaliumpermanganat zu dieser Reaktion ist jedoch nicht immer zweckmäßig, denn die dabei erhaltenen Produkte sind oft kaliumhaltig, und wenn man als Manganosalz das Sulfat verwendet, wird auch leicht etwas Schwefelsäure von dem entstandenen Manganisalz zurückgehalten, besonders wenn dieses in Wasser unlöslich ist.

Das erwähnte Prinzip ist indessen zweckmäßig, namentlich weil es möglich ist, durch Anwendung der berechneten Mengen von Permanganat und Manganosalz den beabsichtigten Oxydationsgrad des Mangans genau zu erreichen. Es entstand also die Aufgabe, ein Permanganat, dessen Metall, und ein Manganosalz, dessen Säure sich leicht von den gebildeten Produkten entfernen ließen, zu verwenden. Von vorn herein liefs sich annehmen, dafs Ammoniumpermanganat und Manganacetat mit Vorteil angewandt werden konnten, indem sowohl Ammoniak als Essigsäure wahrscheinlich sich

¹ *Oversigt over det kgl. danske Vidensk. Selskabs Forhandl.* 1896, 94—112. Meine früheren Abhandlungen über Manganverbindungen finden sich im *Journ. pr. Chem.* (N. F.) (1883) 28, 1; (1886) 34, 41; (1887) 35, 57, 161 und 541.

leicht aus den Produkten entfernen lassen würden. Manganacetat läßt sich leicht erhalten. Dagegen mußte ich, um größere Mengen von Ammoniumpermanganat zu erhalten, die für die Darstellung dieser Verbindung früher angegebenen Methoden durchprobieren. Bei den Untersuchungen über dieses Permanganat zeigte es sich, daß es mehrere interessante und eigentümliche Eigenschaften besitzt, welche früher nicht hinlänglich beachtet und zum Teil gar nicht bemerkt worden sind.

Dieser Abschnitt meiner Arbeit bespricht ausschließlich das Ammoniumpermanganat, seine Darstellung und seine Zersetzungsprodukte unter verschiedenen Bedingungen.

Ammoniumpermanganat, NH_4MnO_4 .

MITSCHERLICH¹ hat dieses Salz durch Behandlung von feinpulvertem Silberpermanganat mit einer Chlorammoniumlösung erhalten. Diese Methode giebt ein reines Produkt, leidet aber an der Unannehmlichkeit, daß das Chlorsilber, welches bei der Reaktion gebildet wird, sogleich einen großen Teil des festen Silberpermanganats einhüllt und dadurch die Einwirkung dieser Verbindung auf die Salmiaklösung bedeutend hemmt, selbst wenn man nach MITSCHERLICH'S Vorschrift das Permanganat lange mit dieser Lösung verreibt. Selbstverständlich kann man dieser Unannehmlichkeit entgehen, indem man sowohl das Silberpermanganat als das Chlorammonium in warmem Wasser bei 70° löst und dann die Lösungen vermischt; da aber das Silbersalz sehr schwerlöslich ist, erfordert es viel Wasser zur Lösung, und man erhält eine ziemlich verdünnte Lösung von Ammoniumpermanganat, was bei der Darstellung größerer Mengen dieses Salzes nicht angenehm ist, besonders weil das Salz bei anhaltendem Eindampfen seiner Lösung teilweise zersetzt wird. Dazu kommt die schließliche Aufarbeitung des als Nebenprodukt erhaltenen Chlorsilbers. Mit Vorteil habe ich MITSCHERLICH'S Methode angewandt, wenn ich kleinere Mengen von reinem Ammoniumpermanganat brauchte.

ASCHOFF² benutzte zur Darstellung von löslichen Permanganaten entweder MITSCHERLICH'S Methode oder die Einwirkung von Baryumpermanganat auf das betreffende Sulfat. Das Baryumsalz stellte er aus dem Silbersalz und Chlorbaryum dar, und die Darstellung des Ammoniumsalzes wird dadurch noch weitläufiger.

¹ *Pogg. Ann.* (1832) 25, 296.

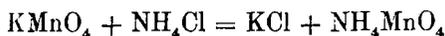
² Über die Übermangansäure (Dissert. Göttingen), Berlin 1861, S. 34.

R. BÖTTGER¹ gab eine Methode zur Darstellung von Baryum-manganat an und bereitete dann Baryumpermanganat aus diesem Salze durch Einwirkung von Kohlensäure; er empfiehlt zur Darstellung von Ammoniumpermanganat besonders die Doppeltzersetzung zwischen Ammoniumsulfat und Baryumpermanganat — eine Methode, welche vor wenigen Jahren wieder von W. MUTHMANN² in Vorschlag gebracht worden ist, indem dieser Chemiker gleichzeitig eine leichtere Darstellungsweise für das Baryumsalz mit Kaliumpermanganat als Ausgangsmaterial beschrieb.

Am Schlufs seiner Abhandlung führt BÖTTGER³ mit wenigen Worten an, dafs man auch Ammoniumpermanganat durch Versetzen einer Lösung von Kaliumpermanganat mit überschüssigem Salmiak und Eindampfen der Mischung bis zur gehörigen Krystallisation erhalten kann; dazu bemerkt er, dafs man, um das Salz rein zu haben, nur ein einziges Mal umzukrystallisieren nötig hat. —

Es ist einleuchtend dafs die letztgenannte Methode — ihre Richtigkeit vorausgesetzt, — unbedingt vorzuziehen ist, wenn gröfsere Mengen von Ammoniumpermanganat erforderlich sind. Da BÖTTGER indessen nichts näheres über die Ausführung der Methode oder die angewandten Mengenverhältnisse angiebt, habe ich die Methode näher durchprobiert und durchgearbeitet. Dabei hat sich folgendes Verfahren als zweckmäfsig erwiesen:

3 Liter Wasser werden im Wasserbade auf 70—80° erhitzt, dann werden unter Umrühren 160 g grob gepulvertes Kaliumpermanganat hinzugefügt, und das Erhitzen wird fortgesetzt, bis alles gelöst worden ist. Ist dieses mit Sicherheit konstatiert, dann fügt man unter Umrühren zur heifsen Lösung 440 g reinen trüblierten Salmiak. Dies ist ca. die 8fache der nach der Gleichung:



berechneten Menge; ein so bedeutender Überschufs von Salmiak wird angewandt, um sogleich bei der ersten Krystallisation das Ammoniumpermanganat so wenig kaliumhaltig als möglich zu erhalten.

Das Gemisch wird nun auf dem Wasserbade bei 70° unter wiederholter Umrührung eingedampft, bis sein Volum ca. 16—1700 ccm beträgt. Dabei tritt einige Zersetzung ein, indem sich eine verhältnismäfsig geringe Menge von höherem Manganoxyd ausscheidet und

¹ *Journ. pr. Chem.* (1863) 90, 156 ff.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1893, 1016.

³ l. c.

auf dem Boden der Schale sich absetzt. Diese Zersetzung ist jedoch geringer, wenn das Eindampfen wie beschrieben bei 70° im Wasserbade stattfindet, als wenn es über offenem Feuer vorgenommen wird; selbstverständlich ist sie bedeutender wenn das angewandte Chlorammonium reduzierende Stoffe enthält. — Wenn die Lösung auf 16—1700 ccm eingedampft worden ist, läßt man sie einige Minuten ruhig stehen und gießt sie dann von dem ausgeschiedenen höheren Manganoxyd in ein Becherglas über. In diesem Glase bleibt sie bis zum nächsten Tage stehen.

Beim Abgießen der Mutterlauge wird man dann finden, daß reichliche Mengen von Ammoniumpermanganat auskrystallisiert sind. Bei der Krystallisation in einem hohen Becherglase erreichen die Krystalle oft Längen von 5—10 cm und sind außerordentlich schön. Die ursprüngliche Lösung darf bei der ersten Krystallisation nicht mehr als auf 16—1700 ccm eingedampft werden, denn bei weiterem Eindampfen und Abkühlen scheidet sich zugleich Salmiak ab. Die Mutterlauge kann durch vorsichtiges Eindampfen auf ca. 1500 ccm ein wenig mehr krystallisiertes Permanganat geben, welches jedoch für sich gesammelt werden muß. — Die gesammelte Ausbeute an rohem Ammoniumpermanganat ist ca. 100 g, der Rest bleibt in der Mutterlauge.

Das Produkt wird sofort durch Umkrystallisation gereinigt. Am zweckmäßigsten trennt man nach Abgießen der Mutterlauge die großen Krystalle von den kleineren, die sich auf dem Boden des Becherglases ausgeschieden haben und oft mit unlöslichen, höheren Manganoxyden verunreinigt sind. Die größeren Krystalle werden gesondert umkrystallisiert, indem man zuerst 6—7 mal soviel Wasser auf dem Wasserbade bis auf 60—70° erwärmt und dann die Krystalle unter Umrühren hineinbringt; die gebildete Lösung wird bei derselben Temperatur auf ein etwas kleineres Volum eingedampft und dann langsam abgekühlt. Die dabei gebildeten Krystalle werden von der Mutterlauge getrennt, und diese dann weiter bei 60—70° eingedampft. Die oben erwähnten, bei der ersten Krystallisation erhaltenen kleineren Krystalle werden im Becherglase mit ca. 15 mal soviel Wasser bei gewöhnlicher Temperatur übergossen und man rührt längere Zeit um; dabei werden sie zuletzt gelöst, während die unlöslichen Manganoxyde zurückbleiben. Um diese zu entfernen, läßt man die Mischung über Nacht stehen und dekantiert dann so sorgfältig als möglich die Lösung von dem Bodensatz, worauf sie

bei 70° zur Krystallisation eingedampft wird. Das umkrystallisierte Permanganat wird auf porösem Porzellan im Dunkeln getrocknet.

Von vornherein war es zu erwarten, daß die oben erwähnte Angabe von BÖTTGER über die Reinheit des Salzes nicht ganz stichhaltig wäre, da Kalium- und Ammoniumpermanganat isomorph sind. Der Versuch zeigte auch, daß das zweimal umkrystallisierte Ammoniumpermanganat nicht ganz kaliumfrei war. Für viele Anwendungen ist indessen das Produkt hinlänglich rein; am besten ist es, wenn man das Salz noch reiner zu erhalten wünscht, grössere Mengen des Rohprodukts darzustellen und dann das ganze erst aus einer ziemlich starken Salmiaklösung und zuletzt aus Wasser umzukrystallisieren.

Das Mangan wurde in einem zweimal umkrystallisierten Produkt bestimmt: 1.0045 g lieferten nach Lösen in Wasser, Reduktion mit schwefliger Säure und Salzsäure, Eindampfen der Lösung im Wasserbade zur Trockene, Lösen des Restes in Wasser, Fällen der Lösung mit Ammoniumkarbonat und Glühen des Manganokarbonats 0.5585 g Mn_2O_3 entsprechend 0.4024 g Mangan oder 40.06 %. Berechnet 40.15.

Wie oben erwähnt ist das Ammoniumpermanganat früher von verschiedenen Forschern untersucht worden; in keinem Falle war jedoch die Untersuchung sehr eingehend, daher sind nur einige seiner Eigenschaften näher bekannt.

MITSCHERLICH¹ untersuchte die Krystallform des Salzes, er erwähnt seine Löslichkeit und giebt an, daß die wässerige Lösung des Ammoniumpermanganats ohne Zersetzung eingedampft werden kann, dagegen bemerkt er, daß Permanganate beim Erhitzen mit Ammoniak Stickstoff geben, indem sowohl Ammoniak als Übermangansäure dabei zerlegt werden. MITSCHERLICH versuchte aus der Menge des entwickelten Stickstoffgases die Zusammensetzung der Übermangansäure zu bestimmen; dieses gelang aber nicht, „weil sich bei dieser Zersetzung auch eine Verbindung von Stickstoff mit Sauerstoff bildet“.

ASCHOFF² teilt, aufser einer Analyse des Ammoniumpermanganats, mit, daß dieses Salz sich in 12.6 Teile Wasser löst, und MUTHMANN³ führt zu den früheren Angaben die Beobachtung, daß die wässerige Lösung des Ammoniumpermanganats beim Kochen unter Stickstoffentwicklung Braunstein ausscheidet, nach der Gleichung



¹ l. c.

² l. c.

³ l. c.

Zugleich beobachtete er, daß das Salz bei starkem Druck mit einem Pistil in einem Mörser explodierte, indem Ozon und ein aus feinem Braunstein bestehender Rauch entstehen.

Daß das Permanganat sich beim Erhitzen leicht zersetzt, war schon früher bekannt.¹

Aus den oben angeführten Bemerkungen folgt, daß das chemische Verhalten des Ammoniumpermanganats nicht eingehend untersucht worden ist. Die Angaben MITSCHERLICH's und MUTHMANN's über das Verhalten der wässrigen Lösung des Salzes beim Eindampfen und Kochen widersprechen einander zum Teil. Die folgenden Untersuchungen werden zeigen, daß MUTHMANN's Beobachtung über die Zersetzung der Lösung beim Kochen richtig ist, daß sie aber nicht in so einfacher Weise, wie von ihm angenommen, vorgeht. Der bei der Explosion des Permanganats entstehende „Rauch“ ist auch nicht so, wie reiner Braunstein zusammengesetzt.

Die Formel des Ammoniumpermanganats, NH_4MnO_4 , berechtigt im Voraus zu erwarten, daß die einzelnen Bestandteile des Salzes unter verschiedenen äußeren Bedingungen in verschiedener Weise aufeinander wirken konnten. Die einfachste Reaktion würde die von MUTHMANN angegebene sein, wobei ein Teil des Sauerstoffs des Moleküls mit dem Wasserstoff Wasser bildet, während der Rest des Moleküls in Mangandioxyd und Stickstoff zerfällt.

Da es indessen bekannt ist, daß Ammoniak von Übermangansäure zu höheren Stickstoffoxyden oxydiert werden kann, war es nicht unwahrscheinlich, daß eine solche Wirkung unter passenden Bedingungen auch zwischen den Molekülen des Ammoniumpermanganats stattfinden konnte.

Die unten angeführten Versuche werden zeigen, daß eine solche Reaktion auch in mehreren Fällen eintritt und u. a. zur Salpetersäurebildung Veranlassung giebt, indem als Reaktionsprodukt Ammoniumnitrat entsteht.

Das Verhalten des Ammoniumpermanganats bei der Aufbewahrung.

Krystallisiertes Ammoniumpermanganat, welches aus dem Kaliumsalz und Salmiak in oben angegebener Weise dargestellt und umkrystallisiert war, wurde unmittelbar nach dem Trocknen in ein gewöhnliches Präparatenglas gebracht, welches dann in verschlossenem Zustande im zerstreuten Taglicht hingestellt wurde.

¹ BERZELIUS, *Lehrbuch* (3. Aufl.) 4, 229.

Nach einigen Tagen bemerkte man, wenn der Stöpsel abgenommen wurde, einen schwachen Geruch, ob von Ozon oder Stickoxyd, liefs sich noch nicht sagen; übrigens war kaum eine Änderung in dem Aussehen des Salzes zu beobachten, vielleicht war die Farbe etwas mehr blaugrau. Das Glas wurde wieder verschlossen und blieb darauf wieder in den warmen Sommermonaten 1899 stehen. Es war nun ganz deutlich, dafs das Salz eine langsam fortschreitende Zersetzung erlitt; wenn man in Zwischenräumen von einigen Tagen den Stöpsel des Glases kurze Zeit abnahm, bemerkte man stets einen deutlichen Geruch von Stickstoffoxyden. Nach 3—4 Monaten (Juni—September) waren die Krystalle in solcher Weise zusammengebacken, dafs es unmöglich war, das Permanganat aus dem Glase zu schaffen, es wurde dann mit soviel Wasser in dem Glase übergossen, dafs es eben damit bedeckt war. Das Wasser wurde sogleich violettrot von etwas gelöstem Permanganat, das Glas wurde wieder verschlossen und während $1\frac{1}{2}$ —2 Monate hingestellt, indem in dieser Zeit das Ganze zirka einmal wöchentlich vorsichtig durchgeschüttelt wurde. Am Schlufs dieser Periode verlor die Lösung mehr und mehr ihre Farbe und war zuletzt ganz farblos, selbst wenn sie mit der ungelösten Hauptmenge der Krystalle durchgeschüttelt wurde. Anscheinend waren die Krystalle unverändert, nur ihre Farbe und ihr Glanz war mehr graphitähnlich, und sie waren dem Manganit oder anderen in der Natur vorkommenden krystallisierten höheren Manganoxyden sehr ähnlich. Da sie nicht in Wasser löslich waren, mußte man vorweg annehmen, dafs sie aus höheren Manganoxyden beständen. Eine nähere Untersuchung zeigte, dafs eine vollständige Umsetzung zwischen den Bestandteilen des ursprünglichen Ammoniumpermanganats eingetreten war. Eine Probe von der farblosen Lösung im Glase gab beim Kochen mit Natron eine reichliche Ammoniakentwicklung und mit Schwefelsäure und Ferrosulfat eine bedeutende Salpetersäurereaktion.

Das Ammoniumpermanganat war demnach bei der Aufbewahrung in der Sommerwärme unter den erwähnten Bedingungen im Laufe von einigen Monaten vollständig unter Bildung von Ammoniumnitrat zersetzt worden. Das unlösliche krystallinische Produkt bestand im wesentlichen aus höheren Manganoxyden in Pseudomorphosen nach Ammoniumpermanganat (siehe unten). Um alles Ammoniumnitrat zu entfernen, wurden die Krystalle mit kaltem Wasser

ausgewaschen. Die oben erwähnte farblose Lösung und das Waschwasser wurden vereinigt und lieferten beim Eindampfen im Wasserbade bei 80° und Erkalten der konzentrierten Lösung krystallisiertes Ammoniumnitrat in verhältnismäßig reichlicher Menge.

Gleichzeitig mit der Zersetzung von Ammoniumpermanganat in höheres Manganoxyd und Ammoniumnitrat treten offenbar auch andere Zersetzungen ein; wie oben angeführt entstehen zugleich Stickstoffoxyde, wahrscheinlich auch etwas freier Stickstoff, und die erwähnten graphitglänzenden Pseudomorphosen, welche nach dem Auswaschen mit Wasser zurückbleiben, enthalten noch Ammoniak. Selbst nach fortgesetztem Auswaschen und Auskochen mit Wasser halten sie hartnäckig etwas Ammoniak zurück.

Die einfachste Bildung von Ammoniumnitrat aus Ammoniumpermanganat würde ohne Nebenreaktionen nach der Gleichung:



vor sich gehen.

Nähere Untersuchungen zeigten aber, daß das zurückgelassene höhere Manganoxyd, (die erwähnten Pseudomorphosen) nicht aus Manganoxyd, Mn_2O_3 , besteht, sondern der Zusammensetzung eines noch höheren Manganoxyds entspricht, welches zwischen Manganoxyd und Mangandioxyd liegt. Bei der Reaktion wird ein Teil des Ammoniaks zu Stickstoffoxyden oxydiert, welche wahrscheinlich im verschlossenen Glase auf den nicht zersetzten Teil des Permanganats reagiert, außerdem wird etwas Ammoniak von dem gebildeten höheren Manganhydroxyd gebunden; dieses Hydroxyd ist wahrscheinlich eine schwache Säure und hält daher etwas Ammoniak hartnäckig zurück; selbst wenn die Pseudomorphosen nach Auskochen und Auswaschen mit Wasser 2 Monate an der Luft gelegen hatten, enthielten sie noch ein wenig Ammoniak. Die Zusammensetzung dieser Pseudomorphosen ist unten besprochen.

Den oben erwähnten Versuch, welcher in den Sommermonaten ausgeführt wurde, habe ich später in der Weise wiederholt, daß das krystallisierte Ammoniumpermanganat in einem verschlossenen Präparatglase im Thermostaten bei 25—27° hingestellt wurde. Der Versuch begann zu Ende des Monats Januar; schon nach einigen Tagen war der Geruch von Stickstoffoxyden merkbar und trat später sehr deutlich hervor. Nach einem Monat war schon ein Teil des Permanganats

zersetzt, und zu Ende des Monats März war die Spaltung vollständig, ohne daß ich vorher Wasser zugeführt hatte.

Das Verhalten des Ammoniumpermanganats beim Erhitzen.

Schon aus früherer Zeit ist es bekannt, daß das Ammoniumpermanganat beim Erhitzen auf höhere Temperatur leicht zersetzt wird, doch findet man keine nähere Angabe über die dabei eintretenden Verhältnisse. Erhitzt man wenige Krystalle des Permanganats in einem Platintiegel über der Bunsenlampe, so verpufft das Salz plötzlich und sendet eine feine Staubwolke aus, welche aus höheren Manganoxiden besteht; gleichzeitig bemerkt man einen deutlichen Geruch von Stickstoffoxyden. Das Verpuffungsprodukt ist ein äußerst lockeres und leichtes Pulver, welches wie Rußflocken niederfällt.

Es war zu erwarten, daß das Ammoniumpermanganat, wenn es schon bei Sommerwärme während einiger Monate der oben bebeschriebenen langsamen Zersetzung unterlag, derselben Spaltung in Ammoniumnitrat und höherem Manganoxyd viel schneller bei einer etwas höheren Temperatur unterliegen würde. Nur mußte diese Temperatur niedriger als die Verpuffungstemperatur liegen. Vorläufige Versuche zeigten, daß das Permanganat schon nach kurzer Zeit verpufft, wenn es im Trockenschranke auf $80-90^{\circ}$ erhitzt wird, und daß die Verpuffung schon bei noch niedrigerer Temperatur eintreten kann. Dies geht aus den folgenden Versuchen hervor:

Ca. 2 g eines Produktes, welches gegen 2 Monate bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt worden war und sich daher schon in Zersetzung befand, wurden im Trockenschrank bei $58-60^{\circ}$ hingestellt. Nach mehreren Stunden trat plötzlich Verpuffung ein.

1.4002 g von demselben Produkte wurden bei 56° im Trockenschranke hingestellt: anfangs verlor es ziemlich schnell an Gewicht, später sehr langsam; nach einiger Zeit wurde die Temperatur auf 60° erhöht. Nach 20 Stunden wog der Rest konstant 0.108 g; der Verlust war demnach 7.7%. An diesem Zeitpunkte hatten die Krystalle ganz ihr ursprüngliches Aussehen bewahrt; ihre Farbe und Glanz war aber mehr graphitähnlich oder stahlgrau; sie waren nicht mehr in Wasser löslich, enthielten demnach nicht mehr Ammoniumpermanganat; dagegen ließen sich im wässerigen Auszug sowohl Salpetersäure als Ammoniak nachweisen. Beim Er-

hitzen des Permanganats war demnach ebenso wie bei seiner Aufbewahrung Ammoniumnitrat gebildet worden.

Da das zu diesen Versuchen angewandte Ammoniumpermanganat schon in Zersetzung begriffen war, stellte ich nach MITSCHERLICH's Methode aus Silberpermanganat und Salmiak ein reines Präparat dar und wandte sogleich dieses zu folgenden Versuchen an:

Ca. 2 g von dem reinen Permanganat wurden im Trockenschrank bei 52° hingestellt und die Temperatur wurde allmählich auf 58° erhöht; in den ersten 12 Stunden verlor das Salz langsam an Gewicht und sein Aussehen wurde dabei etwas geändert; das Erhitzen wurde noch einige Stunden bei derselben Temperatur fortgesetzt; dann trat plötzlich eine explosionsähnliche Verpuffung ein: es ertönte ein dumpfer Knall und der Geruch von Stickstoffoxyden war sehr deutlich. Das Verpuffungsprodukt war nicht das gewöhnliche, welches am nächsten dem Manganesquioxyd entspricht, sondern bestand aus zimmetbraunem Mangan-Manganioxyd, aus welchem sich durch Wasser sehr wenig Manganonitrat ausziehen liefs.

Ein neuer Versuch wurde mit demselben reinen Ammoniumpermanganat ausgeführt, indem die Temperatur in 6 Tagen, 8 Stunden täglich, auf 42—46° gehalten und dann 2—3 Tage auf 50—54° und schliesslich einige Stunden auf 60° erhöht wurde. Dadurch gelang es, der Verpuffung zu entgehen, und das Versuchsergebnis entsprach nun ganz dem früher beschriebenen: die Krystalle bewahrten ihre Form ganz unverändert, ihre Farbe wurde dagegen stahlgrau und metallglänzend. Beim vorsichtigen Ausziehen mit Wasser gaben sie Ammoniumnitrat in Lösung und hinterliessen ammoniakhaltiges höheres Manganoxyd in Pseudomorphosen nach Ammoniumpermanganat.

Damit ist es dargethan, dafs reines Ammoniumpermanganat durch vorsichtiges Erwärmen auf 42—46° in einigen Tagen und dann auf 50° dieselbe Zersetzung wie bei der Aufbewahrung während mehrerer Monate bei Sommertemperatur erleidet, indem dadurch Ammoniumnitrat, Stickstoffoxyde und ammoniakhaltiges höheres Manganoxyd gebildet werden.

Das Verhalten des Ammoniumpermanganats beim Kochen mit Wasser.

Wie oben angeführt, hat MITSCHERLICH angegeben, dafs eine wässrige Lösung von Ammoniumpermanganat ohne Zersetzung ein-

gedampft werden kann, während W. MUTHMANN zeigte, daß die Lösung des Salzes beim Kochen unter Bildung von Braunstein und Stickstoff zersetzt wurde.

Es ist oben gezeigt, daß beim vorsichtigen Eindampfen der wässerigen Lösung des Permanganats bei der Darstellung des Salzes immer eine geringe Zersetzung stattfindet, indem etwas höheres Manganoxyd sich dabei ausscheidet. Das Verhalten des Permanganats beim Erhitzen auf 40—50° macht es wahrscheinlich, daß das Salz auch bei fortgesetztem Kochen mit Wasser eine vollständige Zersetzung erleiden würde, obwohl nicht in so einfacher Weise als von MUTHMANN angenommen.

Wenige Gramm reines Ammoniumpermanganat wurden in ca. 750 ccm Wasser gelöst, die Lösung in einen Kolben gebracht und dieser mit aufsteigendem Kühlrohr verbunden; dann wurde der Kolben zuerst auf Drahtnetz 9 Stunden täglich bis zum Kochen der Flüssigkeit erhitzt, nach 2—3 Tagen trat starkes Stofsen ein, weil sich höhere Manganoxyde ausgeschieden hatten; daher wurde das Erhitzen auf dem Wasserbade fortgesetzt. Nach 8—9 Tagen hatte die Flüssigkeit vollständig ihre Farbe verloren, und ein reichlicher Niederschlag von Manganoxyden war gebildet worden. Nach dem Filtrieren wurde das Filtrat im Wasserbade vorsichtig zur Trockne verdampft; es hinterließ dabei einen weißen Rest, welcher sich als Ammoniumnitrat erwies. Der dunkle, beinahe schwarze Niederschlag von höherem Manganoxyd wurde nach dem Auswaschen an der Luft getrocknet, er gab dann noch beim Kochen mit Natron eine deutliche Reaktion auf Ammoniak.

Es ist bei diesem Versuche dargethan, daß eine verdünnte Ammoniumpermanganatlösung bei fortgesetztem Kochen dieselben Zersetzungsprodukte, Ammoniumnitrat und ammoniakhaltiges Manganoxyd, liefert, die beim vorsichtigen Erhitzen des trockenen Salzes entstehen. Außerdem entstehen jedoch sicher auch andere Produkte, z. B. Stickstoff, wie von MUTHMANN angegeben.

Das Verhalten des Ammoniumpermanganats beim Erhitzen mit Ammoniakwasser.

Es ist bekannt, daß das Kaliumpermanganat beim Erwärmen mit Ammoniakwasser unter Bildung von Stickstoff zersetzt wird. Mit dem Ammoniumsalz ist diese Reaktion noch lebhafter.

Wird 1 Teil Ammoniumpermanganat in 100 Teilen heißem Wasser gelöst und dann mit überschüssigem, konzentriertem Ammoniakwasser versetzt, so tritt beim Erhitzen auf dem Wasserbade bald eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein, und nach verhältnismäßig kurzer Zeit ist das Permanganat vollständig zersetzt und die Flüssigkeit farblos, während sich ein Manganoxyd ausgeschieden hat, welches heller braun, als das beim Kochen von dem Permanganat mit Wasser erhaltene Oxyd ist. Die farblose Lösung wurde filtriert und lieferte beim Eindampfen im Wasserbade bei 70—80° einen kleinen weißen Rest. Dieser wurde in wenig Wasser gelöst; durch Zusatz von Harnstoff und ein wenig verdünnter Schwefelsäure gab die Lösung beim Erwärmen eine deutliche Kohlensäurereaktion; dies rührt von einem Inhalt des Restes von salpetriger Säure her; nachdem diese durch den Harnstoff zerstört war, gab die Lösung noch eine schwache Salpetersäurereaktion mit Ferrosulfat und Schwefelsäure. Weiter gab der Rest eine starke Reaktion auf Ammoniak.

Ammoniumpermanganat wird demnach beim Erwärmen mit Ammoniakwasser unter Stickstoffentwicklung zersetzt, indem gleichzeitig etwas Ammoniumnitrit, sehr wenig Ammoniumnitrat und außerdem höhere Manganoxyde entstehen.

Dieses Resultat stimmt mit der Beobachtung von CLOËZ und GUIGNET u. a. überein, daß Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak unter Bildung von Kaliumnitrit oxydiert, während bei höheren Temperaturen Kaliumnitrat entsteht.

Das Verhalten des Ammoniumpermanganats gegenüber Salpetersäure.

Darstellung von sog. Manganhyperoxydhydrat.

Wie bekannt, giebt Kaliumpermanganat durch Kochen mit Salpetersäure ein Manganhyperoxydhydrat, welches leicht etwas Kalium zurückhält. Zur Darstellung eines kaliumfreien Manganhyperoxydhydrates mußte daher das reine Ammoniumpermanganat besser geeignet sein.

30 g Ammoniumpermanganat werden in einen Kolben gebracht und in 400 ccm heißem Wasser gelöst. Nachdem alles vollständig aufgelöst worden ist, wird der Kolben im Wasserbade erwärmt und zu der 65° warmen Lösung fügt man dann 50 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.4. Die Erwärmung wird fortgesetzt, und wenn die Temperatur der Flüssigkeit 75° erreicht hat, tritt

eine ruhige und gleichförmige Gasentwicklung ein. Diese nimmt nach ca. $1\frac{1}{2}$ Stunde ab und dann werden weitere 25 ccm Salpetersäure hinzugefügt, indem die Erwärmung fortgesetzt wird. $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden nach dem Anfang des Versuches ist die Zersetzung vollständig: ein schwarzbrauner Niederschlag von „Manganhyperoxydhydrat“ ist gebildet worden, und die Lösung ist farblos.

Ein in dieser Weise dargestelltes „Manganhyperoxydhydrat“ wurde zuerst durch Dekantieren und dann auf einer Filterscheibe mit heißem Wasser und zuletzt mit kaltem Wasser vor der Saugpumpe ausgewaschen, bis es säurefrei war; es wurde an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur vollständig getrocknet und bildete dann ein schönes braunschwarzes Pulver. Die Ausbeute war 24 g.

Die Zusammensetzung dieses Hydroxyds wird ersichtlich aus folgender Analyse:

0.7818 g von dem vollständig lufttrockenen Produkte verloren bei 100° 0.1223 g oder 15.64 % Wasser.

0.6665 g von demselben Produkt verloren bei 100° 0.1043 g oder 15.64 % Wasser.

0.7818 g verloren bei 110° 0.1278 g oder 16.35 % Wasser.

0.4720 g brauchten nach Behandlung mit Kaliumjodid und Salzsäure 59 ccm Lösung von Natriumthiosulfat, von welchem 1 ccm 1.1245 g wirksamen Sauerstoff entsprach; demnach enthalten 0.4720 g des Hydroxyds 0.06635 g wirksamen Sauerstoff oder 14.05 %.

0.7685 g lieferten 0.543 g Mn_2O_4 , entsprechend 0.505 g MnO oder 65.71 %.

Das bei 100° getrocknete Hydroxyd nimmt an der Luft wieder Wasser auf, anfangs schnell, später langsamer. 0.6665 g, welche bei 100° im Gewicht bis auf 0.5622 g abnahmen, gewannen, der Luft ausgesetzt, wieder Wasser, und wogen dann 0.6225 g (nicht konstant); wurde das so behandelte Produkt unter einem umgekehrten Becherglase neben ein Glas mit Wasser gestellt, so nahm es weiter an Gewicht zu und wog zuletzt 0.667 g, bekam demnach das ursprüngliche Gewicht. Über Schwefelsäure gestellt, verlor das Produkt wieder 13.05 % Wasser.

Die analytischen Resultate zeigen, daß das in oben beschriebener Weise aus Ammoniumpermanganat und Salpetersäure erhaltene Manganhyperoxydhydrat eine Zusammensetzung besitzt, welche am nächsten der Formel



entspricht.

Dieser Formel entspricht ein Gehalt von 65.60 % MnO und 14.14 % wirksamen Sauerstoff, während 65.71 % MnO und 14.05 %

wirksamer Sauerstoff gefunden wurden. Von den $28\text{H}_2\text{O}$ gehen 22 bei 100° weg, entsprechend 15.91% (gefunden 15.64%).

Wird das Resultat der Analyse auf wasserfreies Oxyd umgerechnet, dann findet man, daß das Hydroxyd einem Manganoxyd entspricht, welches

MnO	82.39%
wirksames O	17.61 „

enthält und die Formel $\text{Mn}_{23}\text{O}_{45}$ besitzt.

Reines wasserfreies Manganhyperoxyd enthält 81.61% MnO und 18.39% wirksamen Sauerstoff.

Das oben beschriebene Manganhyperoxydhydrat hält hartnäckig eine Spur von Ammoniak zurück. Ist das zu seiner Darstellung angewandte Ammoniumpermanganat kaliumhaltig, dann enthält das Hyperoxyd auch eine Spur von Kalium.

Eine vergleichende Untersuchung der in den vorbergehenden Abschnitten dieser Abhandlung erwähnten Manganoxyde, welche als Zersetzungsprodukte des Ammoniumpermanganats unter verschiedenen Bedingungen auftreten, schien von Interesse zu sein; die folgenden Resultate zeigen auch bemerkenswerte Übereinstimmungen.

Untersuchung des durch Aufbewahrung des Ammoniumpermanganats gebildeten höheren Manganhydroxyds.

Dieses Zersetzungsprodukt besteht, wie oben (S. 209) erwähnt, aus stahlgrauen oder graphitglänzenden Krystallen, Pseudomorphosen nach Ammoniumpermanganat. Es enthält nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft etwas Ammoniak und viel Wasser, und sein Aussehen war dem der natürlich vorkommenden höheren Manganoxyde sehr ähnlich.

Beim Erhitzen des ausgewaschenen und lufttrockenen Produktes entwich Wasserdampf, wenig Ammoniak und Spuren von Stickoxyd.

0.8750 g des lufttrockenen Produktes lieferten nach Auflösung in Salzsäure und weiterer Behandlung in gewöhnlicher Weise 0.586 g Mn_2O_4 , entsprechend 0.545 g MnO oder 62.28%.

0.6275 g brauchten nach Behandlung mit Jodkalium und Salzsäure 103.8 cem $\frac{2}{10}$ -norm. Natriumthiosulfat (1 cem \sim 0.0008 g O), entsprechend 0.08304 g wirksamer Sauerstoff oder 13.23%.

0.9080 g verloren bei $95\text{--}100^\circ$ 0.1435 g oder 15.80%.

Das auf 100° bis zum konstanten Gewicht erhitzte Produkt gab noch eine schwache Ammoniakreaktion mit Natron und reichlich Wasser beim Erhitzen auf höhere Temperaturen.

Berechnet man nach dem vorliegenden Analyseresultat die Zusammensetzung des dem Hydroxyd entsprechenden Manganoxyds, dann findet man, dafs 62.28 + 13.23 d. h. 75.51 Th. von diesem Oxyd 62.28 MnO und 13.23 wirksamen Sauerstoff enthalten. Auf 100 Teile berechnet wird die Zusammensetzung des Oxyds:

MnO	82.48 %
wirksamer O	17.52 „

Vergleicht man dieses Resultat mit dem oben für das Zersetzungsprodukt des Ammoniumpermanganats durch Kochen mit Salpetersäure gefundenen, dann sieht man, dafs beide vollständig übereinstimmen. Die Pseudomorphosen und das „Manganhydroxydhydrat“ aus Ammoniumpermanganat und Salpetersäure entsprechen demselben höheren Manganoxyd $Mn_{23}O_{45}$.

Höheres Manganoxyd, durch anhaltendes Kochen einer wässerigen Ammoniumpermanganatlösung erhalten.

Das S. 213 erwähnte Manganhydroxydhydrat, welches durch achttägiges Kochen einer verdünnten Ammoniumpermanganatlösung entstand, bildete nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft ein beinahe schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen viel Wasser abgab.

0.4802 g von dem vollständig lufttrockenem Produkt verloren bei 100° 0.0947 g oder 19.72 % und lieferten 0.3162 g Mn_2O_4 , entsprechend 0.2945 g MnO oder 61.32 %.

0.511 g brauchten nach Behandlung mit Jodkalium und Salzsäure 83.6 ccm $\frac{2}{10}$ -norm. Natriumbiosulfat, entsprechend 0.06688 g wirksamer O oder 13.09 %.

Berechnet man ganz wie oben die Zusammensetzung des dem Hydroxydhydrat entsprechenden höheren Manganoxyds, so findet man, dafs dieses in 74.41 Teilen 61.32 MnO und 13.09 % wirksamen Sauerstoff enthält, oder in Prozenten:

MnO	82.40,
wirksamer O	17.60.

Demnach findet sich das Mangan in diesem Zersetzungsprodukt in demselben Oxydationsgrad wie in den zwei vorhergehenden.

Das Resultat der Untersuchungen über die bei den Zersetzungen von Ammoniumpermanganat gebildeten höheren Manganhydroxyden ist demnach, dafs diese Hydroxyde, wenn sie unter den oben geschilderten Verhältnissen ge-

bildet sind, alle das Mangan in demselben Oxydationsgrad enthalten, entsprechend dem Oxyd $22\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO}$ oder $\text{Mn}_{23}\text{O}_{46}$, sei es, daß das Hydroxyd durch freiwillige Zersetzung des Permanganats bei Sommerwärme oder durch Kochen des Permanganats mit Salpetersäure oder durch anhaltendes Kochen einer verdünnten wässerigen Ammoniumpermanganatlösung zur vollständigen Dekomposition gebildet wäre. Die Wassermenge in den Hydroxyden kann dagegen etwas verschieden sein.

Höheres Manganoxyd, durch Erwärmen von Ammoniumpermanganatlösung mit Ammoniakwasser erhalten.

Wie sich erwarten liefs, entspricht das bei diesem Prozesse gebildete Hydroxyd einer etwas niedrigeren Oxydationsstufe des Mangans, indem das Ammoniak reduzierend wirkt. Es ist auch oben erwähnt (S. 214), daß die Farbe des Zersetzungsproduktes heller war als die der vorgenannten Hydroxyde. Das Produkt wurde nach Auswaschen erst an der Luft und dann bei $90\text{--}100^\circ$ getrocknet; dann lag es einige Tage der Luft ausgesetzt, wobei es wieder Wasser aufnahm.

0.6865 g von dem in dieser Weise behandelten Hydroxyd lieferten 0.5425 g Mn_2O_4 , entsprechend 0.50456 g MnO oder 73.49 %.

0.3585 g brauchten nach Behandlung mit Jodkalium und Salzsäure 56.7 ccm $\frac{2}{10}$ -norm. Natriumthiosulfat, entsprechend 0.04536 g wirksamer O oder 12.65 %.

Demnach entspricht das Hydroxyd einem Manganoxyd von der Zusammensetzung

MnO	85.31 %
wirksamer O . .	14.69 %

Die oben beschriebenen Untersuchungen zeigen, daß die Beständigkeit des Ammoniumpermanganats verhältnismäßig gering ist; seines losen Baues wegen ist es aber für mehrere Reaktionen anwendbar, nur muß man es kurze Zeit vor seiner Anwendung darstellen oder jedenfalls in einem kühlen Raum aufbewahren, denn die Zersetzung, welche sich in Sonnenwärme in einigen Monaten vollendet, tritt auch, obwohl bedeutend langsamen, bei 15° ein und ist durch den schwachen Geruch von Stickoxyd merkbar.

Die explosiven Eigenschaften des Ammoniumpermanganats lassen

sich am besten in der Weise demonstrieren, daß man zuerst ein paar Krystalle auf einem Amboss oder einer anderen Eisenunterlage leise zerdrückt, und dann mit einem Hammer einen kräftigen Schlag darauf richtet. Es ertönt dann ein scharfer Knall, und man bemerkt, wie MUTHMANN angegeben hat, einen deutlichen Geruch von Ozon.

Die Anwendungen des Ammoniumpermanganats zur Darstellung von anderen Manganverbindungen werde ich in den folgenden Abhandlungen gelegentlich erwähnen. Die zunächst folgende Abhandlung beschreibt insbesondere die Bedingungen der Bildung von Manganalaunen.

Kopenhagen, Chem. Laboratorium der kgl. landw. Hochschule, April 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. April 1900.