Über Doppelbromide des Mangans.

Von

FRITZ EPHRAIM und SAMUEL MODEL.

Während die Doppelchloride des Mangans bereits einigermaßen untersucht sind, ist bisher auffälligerweise nur ein einziges Doppelbromid des Mangans dargestellt worden, nämlich die Verbindung $\text{MgMnBr}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.¹ Dies ist wohl kein Zufall. Denn wie uns Versuche zeigten, besitzt das Manganobromid eine außerordentlich geringe Neigung, Doppelbromide zu bilden und steht in dieser Beziehung in Analogie zum Kobaltbromid, das gleichfalls wenig verbindungsfähig ist. Es gelang uns nicht, Doppelsalze des Manganobromids mit Kalium, Barium- und Strontiumbromid zu gewinnen, nur beim Calciumbromid hatten wir Erfolg. Recht eigentümliche Verhältnisse ergaben sich aber beim Ammonium- und wahrscheinlich auch beim Natriumbromid.

Dampft man nämlich die gemischten Lösungen von Ammonium- und Manganobromid ein, so erhält man Kristallanschüsse, welche zuerst aus fast reinem Ammoniumbromid bestehen, sich aber dann mehr und mehr an Manganobromid anreichern, so daß schließlich reines Manganobromid kristallisiert. Es handelt sich hier aber durchaus nicht etwa um mechanische Mischungen, wie sich äußerlich bereits erkennen läßt, denn Manganobromid ist eine sehr schön kristallisierende Substanz, während die Anschüsse mikrokristallinisch sind und erst zum Schluß die großen Kristalle des Manganobromids erscheinen. Es ist aber auch nicht wahrscheinlich, daß Mischkristalle von Ammoniumbromid und Manganobromid vorliegen, es sei denn, daß man an ähnliche Verhältnisse denken sollte, wie sie sich bei Kristallisation von Ammoniumchlorid aus eisenchloridhaltiger Lösung finden. Am wahrscheinlichsten lassen sich die Analysenresultate auf Mischkristalle von Ammoniumbromid mit einem Ammoniummanganobromid, vielleicht $(\text{NH}_4)_2\text{MnBr}_4$, deuten.

Um diese Verhältnisse zu erläutern seien hier die Analysen von fünf hintereinander aus derselben Lösung erhaltenen An-

¹ SAUNDERS, *Am. Chem. Journ.* **14** (1892), 149.

schüssen gegeben. Dafs die Analyse des dritten Anschusses auf die Formel $3\text{NH}_4\text{Br}, \text{MnBr}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ stimmt, halten wir für Zufall, nicht dagegen, dafs der vierte Anschufs die für $2\text{NH}_4\text{Br}, \text{MnBr}_2$ stimmenden Werte gibt; denn nach diesem Anschufs kristallisierte sofort das durch seine Form durchaus verschiedene reine Manganobromid.

I. Anschufs: 0.3760 g Substanz gaben 0.0222 g Mn_3O_4 .
 0.2311 g „ „ 0.0324 g NH_4 .
 0.3129 g „ „ 0.5555 g AgBr.

Atomverhältnis $\text{NH}_4 : \text{Mn} : \text{Br} = 0.78 : 0.08 : 0.94$.

II. Anschufs: 0.2510 g Substanz gaben 0.0270 g Mn_3O_4 .
 0.1984 g „ „ 0.0227 g NH_4 .
 0.1523 g „ „ 0.2662 g AgBr.

Atomverhältnis $\text{NH}_4 : \text{Mn} : \text{Br} = 0.64 : 0.13 : 0.91$.

III. Anschufs: 0.4369 g Substanz gaben 0.0612 g Mn_3O_4 .
 0.3762 g „ „ 0.0371 g NH_3 .
 0.3896 g „ „ 0.6680 g AgBr.

Atomverhältnis $\text{NH}_4 : \text{Mn} : \text{Br} = 0.54 : 0.18 : 0.90 = 3 : 1 : 5$.

IV. Anschufs: 0.3368 g „ „ 0.0625 g Mn_3O_4 .
 0.1684 g „ „ 0.0141 g NH_4 .
 0.1684 g „ „ 0.2956 g AgBr.

Atomverhältnis $\text{NH}_4 : \text{Mn} : \text{Br} = 0.48 : 0.24 : 0.94 = 2 : 1 : 4$.

Die Formel $2\text{NH}_4\text{Br}, \text{MnBr}_2, \text{H}_2\text{O}$ verlangt: NH_4 8.76, Mn 13.36, Br 77.86
 gefunden: NH_4 8.62, Mn 13.36, Br 75.29

V. Anschufs: Reines Manganobromid.

Ähnlich scheinen die Verhältnisse bei der Kristallisation von Mischungen des Manganobromids mit Natriumbromid zu liegen. Hier wurde z. B. ein Anschufs erhalten, bei welchem die Molekularquotienten $\text{Na} : \text{Mn} : \text{Br}$ sich wie 11 : 32 : 78 verhielten. Dies würde also etwa einer Formel $\text{NaBr} \cdot 3\text{MnBr}_2$ entsprechen; eine derartige Verbindung existiert aber gewifs nicht.

Mit Sicherheit wurde ein Calciummanganobromid, $\text{CaMnBr}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Auch diese Verbindung scheint bei Zimmertemperatur nicht ganz beständig zu sein und leicht in die Einzelbestandteile zu zerfallen. Als nämlich eine sehr konzentrierte Lösung berechneter Mengen der Komponenten über konzentrierter Schwefelsäure zur Kristallisation gesetzt wurde, kristallisierte im Anfang eine Masse aus, welche neben sehr viel Calcium nur sehr wenig Mangan

enthielt und fast weiß gefärbt war. Nachdem dieselbe abfiltriert war, erhielt man umgekehrt Anschüsse, welche ganz überwiegend Mangan und verhältnismäßig sehr wenig Calcium enthielten und welche die Rosafarbe der Manganosalze zeigten. Schließlich aber kristallisierten, ohne daß die Temperatur des schwach geheizten Zimmers sich wesentlich verändert hatte, Anschüsse, welche beide Bestandteile in erheblicher Menge enthielten. Diese unterschieden sich auch äußerlich durch ihre Kristallform. Während die vorhergehenden, stark manganhaltigen Anschüsse zweigartig fächerförmige Kristallgruppen zeigten, bestand das Doppelsalz aus durchsichtig glasähnlichen oder opaken, dicken vier- und sechsseitigen Säulen und Tafeln.

Die Farbe der Verbindung ist rosa, wie diejenige der Manganosalze im allgemeinen. Das Salz ist wenig hygroskopisch und zeigt schon dadurch, daß nicht etwa ein freies Calciumbromid enthaltendes Gemenge vorliegt.

0.1946 g Substanz gaben 0.0224 g CaO.
 0.3982 g „ „ 0.0722 g MnS.
 0.1946 g „ „ 0.2983 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Ca	8.27	8.22
Mn	11.29	11.61
4Br	65.67	65.21
4H ₂ O	14.78	14.96
CaMnBr ₄ , 4 H ₂ O	100.00	100.00

Bern, Anorgan. Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Mai 1910.