

Ganz vor Kurzem haben Heinsius und Campbell (Pflüger's Arch. 4, 497) den Farbstoff des Harns und der Fäces mit dem von mir dargestellten und Choletelin genannten Endproducte der Gmelin'schen Farbstoffreaction identificiren zu müssen geglaubt. Nun aber sind, ausser einer Spectralerscheinung, die Eigenschaften so ganz andere, dass, wenn ich auch nicht der Entdecker des Choletelin's wäre, ich doch diese Ansicht sofort als irrig erkennen müsste.

Zersetzungerscheinungen beim Manganchlorür;

von

F. W. Krecke.

(Vorläufige Mittheilung.)

Den Namen „Chamäleon minerale“ führt bekanntlich das mangansaure Kali, wegen der merkwürdigen Farbenveränderungen, welche die wässrige Lösung dieses Salzes erfährt. Unter den anderen Mangansalzen giebt es eins, welches mit eben so vielem, wenn nicht mit grösserem Rechte mit diesem Namen belegt werden könnte: nämlich das Manganchlorür.

Bei zunehmender Concentration einer wässrigen Auflösung dieses Salzes bei einer Temperatur zwischen 70 und 100° C. nimmt die anfänglich farblose Auflösung erst eine rosenrothe, darauf eine gelbe Farbe an, um endlich, noch bevor es krystallisirt, prächtig grün zu werden. Diese Erscheinung, welche, soweit mir bekannt, noch nicht beschrieben ist, wurde von mir beobachtet, als ich beschäftigt war, chemisch reine Krystalle jenes Salzes zu bereiten, um die verschiedenen Methoden, Eisen quantitativ von

Mangan zu trennen, einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Obgleich ich mir vorbehalte, über den Gegenstand späterhin eine ausführliche Mittheilung zu machen, halte ich es für angemessen, schon jetzt einige Resultate mitzutheilen.

Eine Auflösung der rosenrothen Krystalle von Manganchlorür in 10—12 Theilen Wasser, ist sowohl bei gewöhnlicher, als auch bei der Siedetemperatur farblos. Bei stärkerer Concentration färbt sie sich hellroth, welche Farbe dunkler und dunkler wird, je mehr der Wassergehalt der Auflösung abnimmt. Wird diese Auflösung auf einem Wasserbade bei einer Temperatur über 70° C. eingedampft, so ist die rothe Farbe am dunkelsten, wenn der Salzgehalt etwa 15 p.C. beträgt. Bei grösserer Concentration wird die Lösung mehr und mehr orangefarben, um endlich bei einer Concentration von ungefähr 20 p.C. hellgelb zu werden, und eine Farbe anzunehmen, die am besten zu vergleichen ist mit einer verdünnten Auflösung von chromsaurem Kali. Lässt man die gelbe Lösung erkalten, so geht bei einer Temperatur von etwas unter 70° die gelbe Farbe wieder in die gewöhnliche rosenrothe über.

Die erste Frage, welche sich hier aufwirft, ist, ob die Farbenveränderung von Roth in Gelb zugleich mit dem Entweichen von Salzsäure aus der Auflösung verbunden ist; mit anderen Worten, ob die gelbe Farbe derselben einer Zersetzung zugeschrieben werden muss. Das Experiment giebt hierauf eine bestimmte Antwort.

Zwei Auflösungen, die über 70° gelb geworden waren, besaßen folgende Zusammensetzung:

	1.		2.
Mn =	8,56		8,66
Cl =	11,06	19,62	11,23
H ₂ O =	80,38		80,11
	<hr/>		<hr/>
	100,00		100,00.

Die Zusammensetzung des Manganchlorürs ist:

Berechnet	Gefunden	
	1.	2.
Mn = 43,65	43,66	43,58
Cl = 56,35	56,34	56,42
100,00	100,00	100,00.

Die gefundenen und berechneten Werthe stimmen so genau überein, dass hier an Zersetzung nicht zu denken ist. Die Zusammensetzung der Lösung entspricht der Formel: $\text{MnCl}_2 + 28 \text{H}_2\text{O}$, welche 20 p.C. MnCl_2 fordert.

Fährt man fort, die Auflösung zwischen 70 und 100° C. zu verdampfen, so nimmt sie mehr und mehr eine grüne Farbe an, welche schliesslich vollkommen übereinstimmt mit derjenigen concentrirter Nickellösungen. Beim Erkalten bis unter 70° geht sie durch Gelb wieder in die gewöhnliche rosenrothe über. Zwei Analysen grüner Lösungen lieferten die folgenden Resultate:

	1.		2.
Mn = 16,73	} 37,68	16,41	} 36,68
Cl = 20,95		20,27	
H ₂ O = 62,32		63,32	
100,00		100,00.	

Wird hieraus das Verhältniss zwischen Mangan und Chlor berechnet, so findet man:

Berechnet	Gefunden	
	1.	2.
Mn = 43,65	44,40	44,74
Cl = 56,35	55,60	55,26
100,00	100,00	100,00.

Beim Grünwerden der Lösung ist also eine geringe Menge Chlor (1,6 p.C.) in Form von Salzsäure entwichen. Die Zersetzung hat daher bei einer Concentration von 37 p.C. bereits begonnen. Abgesehen davon entspricht die Auflösung in diesem Augenblick der Formel: $\text{MnCl}_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$, welche 36,9 p.C. MnCl_2 erheischt.

Eine weiter zu beantwortende Frage ist die: Wird die grüne Farbe der Lösung durch Entweichen von Salzsäure verursacht? Hier sind folgende Erscheinungen zu beachten:

108 Krecke: Zersetzungserscheinungen b. Manganchlorür.

Die Lösung nimmt beim Erkalten wieder eine rosenrothe Farbe an, und liefert Krystalle wasserhaltigen Manganchlorürs. Die grüne Farbe verschwindet nicht durch Hinzufügung concentrirter Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure. Verdünnt man die Lösung mit kochendem absolutem Alkohol, so behält sie ihre Farbe. Löst man krystallisirtes Manganchlorür in absolutem Alkohol auf, so zeigt die Lösung gleichfalls, auch bei gewöhnlicher Temperatur, eine grüne Farbe; liefert jedoch beim Verdampfen rothe prismatische Krystalle. Durch Hinzufügung von Wasser zur alkoholischen Lösung geht deren Farbe durch Gelb in Roth über. Die grüne Farbe der Lösung muss deshalb dem in Auflösung befindlichen wasserfreien Manganchlorür zugeschrieben werden.

In einer concentrirten Auflösung wird daher bei Gegenwart von Wasser in erhöhter Temperatur das wasserhaltige Manganchlorür in ein wasserfreies Salz und Wasser gespalten.

Wird krystallisirtes Manganchlorür durch einen trockenen Luftstrom in einem Trockenkästchen erhitzt, indem man zugleich in diesem Luftstrom ein Stück blaues Lackmus- und ein Stück Indigopapier anbringt, um zu sehen, ob Salzsäure oder Chlor entweichen, so bemerkt man, dass bei 72° das Lackmuspapier beginnt roth zu werden. Das Salz wird heller, es entweicht viel Wasserdampf und Salzsäure, bis das Thermometer auf 130° gestiegen ist, wo dann das Salz grün erscheint, und die Entwicklung von Salzsäure aufhört. Bis auf 200° erhitzt, entweicht kein Chlor, und das Stückchen Indigopapier bleibt unverändert.

Wird krystallisirtes Manganchlorür bei 100° getrocknet, so erhält man eine hellgrüne Masse, die nicht mehr wie das ursprüngliche Salz hygroskopisch ist. Sie löst sich theilweise in Wasser unter Wärmeentwicklung mit hellrother Farbe auf. Der unaufgelöste Theil bildet ein weisses Pulver, welches in verdünnter Säure löslich und wahrscheinlich ein basisches Chlorid ist.

Später hoffe ich quantitativ die Menge Salzsäure zu bestimmen, welche bei verschiedenen Temperaturen in

concentrirten Auflösungen von Manganchlorür entweicht. Zugleich hoffe ich, die Löslichkeit dieses Salzes bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Wahrscheinlich wird sich herausstellen, dass das Manganchlorür eine gleiche Anomalie zeigt, wie vom Professor Mulder¹⁾ für schwefelsaures Manganoxydul nachgewiesen ist.

Utrecht, im October 1871.

Ueber die Einwirkung der Wärme auf die Siliciumoxychloride;

Notiz von

L. Troost und P. Hautefeuille.

(Aus Compt. rend. 74, 111.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ haben wir gezeigt, dass unter dem Einfluss der Hitze Sauerstoff einen Theil des Chlors im Siliciumchlorid SiCl_2 ³⁾ vertreten kann, und dass eine ganze Reihe von Oxychloriden entsteht, deren Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften wir angegeben haben. Wir beginnen heute die Beschreibung ihrer chemischen Eigenschaften.

Destillirt man die Oxychloride des Siliciums über freiem Feuer, so beobachtet man stets gegen Ende der Operation dichte Nebel, die auf eine beginnende Zersetzung hinweisen. Dieselben treten schon, wenn auch in geringer Menge, bei einer wenig über 440° liegenden Tem-

¹⁾ Beiträge zur Kenntniss des chemisch gebundenen Wassers.

²⁾ Dies Journal [2] 4, 298.

³⁾ In dieser Abhandlung sind die alten Atomgewichte gebraucht.