

Bidrag til Kundskaben

om

# M a n g a n e t s I l t e r.

Af

**Odin T. Christensen.**

---

Vidensk. Selsk. Skr., 6. Række, naturvidenskabelig og matematisk Afd. II. 4.

---

**Kjøbenhavn.**

Bianco Lunos Kgl. Hof-Bogtrykkeri.

1883.



## I.

De Undersøgelser, for hvilke der i nærværende Afhandling nærmere skal gjøres Rede, omhandle væsentligst de to Manganilte  $Mn_2O_3$  og  $Mn_3O_4$ . Det kan ikke være andet, end at en Undersøgelse over et saa bearbejdet Æmne som Manganets Ilter paa mange Punkter maa faa Karakteren af en Revision af tidligere Arbejder, men en saadan vil vel heller ikke kunne siges at være paa urette Sted; dels hersker der med Hensyn til de to nævnte Ilters Constitution temmelig afvigende Anskuelse, og dels trænge flere tidligere Angivelser om deres Egenskaber til at fuldstændiggjøres.

Det er bekjendt, at den i Naturen forekommende Braunit,  $Mn_2O_3$ , krystalliserer kvadratisk, medens andre Ilter af Sammensætningen  $R_2O_3$  krystalliserer rhomboëdrisk f. Ex. Jernglads, ligeledes, at Hausmannit krystalliserer kvadratisk, medens Spinellerne, f. Ex. Magnetjernsten, krystalliserer regulært. Denne Afvigelse i Krystalform har givet Anledning til, at enkelte Forskere, f. Ex. Hermann<sup>1)</sup> og G. Rose<sup>2)</sup>, have udtalt sig for den Opfattelse, at disse to Ilter besad en anden Constitution end de tilsvarende Forbindelser af Jerngruppen, idet de opstillede den Theori, at  $Mn_3O_4$  maatte opfattes som  $2MnO \cdot MnO_2$  og  $Mn_2O_3$  som  $MnO \cdot MnO_2$ , altsaa begge som saltagtige Ilter. G. Rose støtter sig for Braunittens Vedkommende til den Omstændighed, at dette Ilte, som det forekommer i Naturen, i Reglen indeholder Baryt og Kiselsyre, og mener, at  $BaO$  indtræder for  $MnO$ , medens  $SiO_2$  indtræder for  $MnO_2$ , og Braunitten vilde herefter være at betragte som et mangansyrligt Manganilte. Yderligere Støtte for denne Anskuelse om disse Ilters Constitution kunde man iøvrigt finde i flere andre Omstændigheder. Forchhammer<sup>3)</sup> og Berthier<sup>4)</sup> have som bekjendt paavist, at Manganmellemilte med fortyndet Salpetersyre eller Svovlsyre spaltes nøjagtigt saaledes, at  $2MnO$  opløses, medens  $MnO_2$  lades uopløst som

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 43. p. 50.

<sup>2)</sup> Poggendorffs Annalen. Bd. 121. p. 318.

<sup>3)</sup> De Mangano. Hafn. 1820.

<sup>4)</sup> Annales de chimie et de physique. T. 20, 187.

Hydrat. Ligeledes angiver Turner <sup>1)</sup>, at  $Mn_2O_3$  ved fortyndet Svovlsyre spaltes saaledes, at der dannes Manganforiltesalt medens Manganoveriltehydrat efterlades <sup>2)</sup>, men nogen bestemt Angivelse om, hvorvidt Forholdet her er nøjagtigt saaledes, at Halvdelen af Manganet gaar i Opløsning, medens Halvdelen lades uopløst i Form af Manganoverilte, findes ikke <sup>3)</sup>, men de følgende Undersøgelser ville vise, at dette virkelig finder Sted saavel overfor fortyndet Svovlsyre som overfor fortyndet Salpetersyre; tage vi nu tillige Hensyn til at  $MnO_2$  er i Besiddelse af udprægede negative Egenskaber, hvad særlig Gorgeu <sup>4)</sup> har paavist, kunde det ogsaa af disse Grunde synes rimeligt at antage  $Mn_2O_3$  for et saltagtigt Ilte.

Fremdeles kunde ogsaa den Kjendsgjerning, at Mangantveiltensaltene ere forholdsvis lidet bekjendte, og at de i Almindelighed ere temmelig ubestandige, give Anledning til den Antagelse, at vi maaske her snarere havde med en Art Dobbeltsalte at gjøre af Manganoverilte- og Manganforiltesalte, idet Schönbein <sup>5)</sup> og Fremy <sup>6)</sup> have vist, at Manganoverilte ogsaa kan optræde med basiske Egenskaber; Fremy har saaledes vist, at Manganoverilte ogsaa kan danne en Forbindelse med Svovlsyre, der faas ved Behandling af manganoversurt Kali med Svovlsyre, og at der ved Tilsætning af svovlsurt Manganforilte til den derved dannede Opløsning fremkommer et krystallinsk Bundfald, der har Sammensætningen  $MnO \cdot MnO_2 \cdot 4SO_3 + 9H_2O$ . Fremy kalder dette Salt for Svovlsurt Manganforilte-Manganoverilte, og efter dets Dannelsesmaade kunde det vel ogsaa være rimeligt, at det var det mest passende Navn; han mener ikke, at man kan betragte det som et Mangantveiltensalt, da det afgiver  $MnO$  ved Behandling med Ammoniak, medens dog ellers Sammensætningen svarer til  $Mn_2O_6 \cdot (SO_2)_3 + H_2O_2 \cdot SO_2 + 8H_2O$  altsaa til et surt svovlsurt Mangantveiltensalt. Fremy bemærker i Slutningen af sin Afhandling: hvor blive da Mangantveiltensaltene af? Der synes altsaa virkelig at være Grunde, der kunde tale for, at Iltet  $Mn_2O_3$  nærmest maatte betragtes som  $MnO \cdot MnO_2$  og dermed regnes udenfor Gruppen  $R_2O_3$ .

Til nærmere Afgjørelse af dette Spørgsmaal maa det nu først undersøges, hvorvidt  $Mn_2O_3$  med fortyndet Salpetersyre eller Svovlsyre nøjagtigt spaltes saaledes, at Halvdelen af Manganindholdet gaar i Opløsning, medens den anden Halvdel efterlades som Manganoveriltehydrat. Med Hensyn til Fremstillingsmaaden for det til dette Forsøg anvendte Mangantveiltensalt maa jeg først gjøre et Par Bemærkninger. Schneider <sup>7)</sup> anbefaler at ophede Mangan-

<sup>1)</sup> Schweiggers Journal. 56, 166.

<sup>2)</sup> Berthier har paavist, at det samme finder Sted overfor Salpetersyre.

<sup>3)</sup> Turner angiver ganske vist, at man paa Grund af den nævnte Spaltning kan betragte  $Mn_2O_3$  som en Forbindelse af lige Æquivalenter  $MnO_2$  og  $MnO$ , men Afhandlingen indeholder ikke nogen Analyse, der viser, at Spaltningen foregaar nøjagtigt i  $MnO_2$  og  $MnO$ .

<sup>4)</sup> Ann. de chim. et de phys. [3] T. 66. p. 154.

<sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chemie. 74. p. 315.

<sup>6)</sup> Comptes rendus, 82, 475 og 1231.

<sup>7)</sup> Ann. der Phys. und der Chemie. 107, 605.

mellemilte eller oxalsurt eller kulsurt Manganforilte i en Iltstrøm, en Methode der giver særdeles gode Resultater; i Slutningen af sin Afhandling bemærker Schneider, at han maa formode, at Anvendelsen af Manganoverilte vil give samme Resultat, men han har ikke udført Forsøget; jeg forsøgte derfor at fremstille Mangantveilte ved stærk Glødning af rent Manganoverilte i en ren og tør Iltstrøm. Det til Forsøget anvendte Manganoverilte blev fremstillet ved Ophedning af salpetersurt Manganforilte først til  $180^\circ$ , paa hvilket Punkt Produktet indeholdt 79,72 Proc.  $MnO$ , hvilket er noget for lavt, hvorfor det endnu paa dette Punkt maa indeholde noget Vand, dernæst til  $200-205^\circ$ , hvorefter det dannede Manganoverilte blev analyseret.

0,857 Gr.  $MnO_2$  gav 0,744 Gr.  $Mn_3O_4$  svarende til 80,74 Proc.  $MnO$ ;

0,261 Gr. brugte efter Behandling med Jodkalium og Saltsyre 59,8 Cc.  $\frac{2}{10}$  normal svovlundersyrigt Natron svarende til 18,33 Proc. virksom Ilt.

Dette Mangantveilte, der saaledes var af størst mulig Renhed, blev glødet i et Forbrændingsrør i 1 Time i en Iltstrøm ved streng Glødhede; det dannede Produkt viste ved Analysen følgende Sammensætning:

0,767 Gr. gav 0,7385 Gr.  $Mn_3O_4$  svarende til 89,55 Proc.  $MnO$ ;

0,351 Gr. behandlet med Jodkalium og Saltsyre brugte 45,3 Cc.  $\frac{2}{10}$  normal svovlundersyrigt Natron, hvilket svarer til 10,32 Proc. virksom Ilt.

Produktet bestaar altsaa af rent  $Mn_2O_3$ , der kræver 89,87 Proc.  $MnO$  og 10,13 Proc. virksom Ilt.

Dette Mangantveilte blev nu anvendt til de følgende Forsøg:

1) 0,884 Gr.  $Mn_2O_3$  blev opvarmet i Bægterglas paa Asbestplade med fortyndet Salpetersyre (indeh. 17 Proc.  $HNO_3$ ) til  $100^\circ$ ; man maa stadigt røre om i Blandingen, da Bundfaldet i modsat Tilfælde kager sig sammen, hvorved noget  $Mn_2O_3$  indhylles af det ved Processen dannede Manganoveriltehydrat og derved for en Del unddrager sig Syrens Indvirkning. Efter ca. 1 Times Indvirkning filtreredes Opløsningen, og den uopløste Rest blev omhyggeligt udvasket; den gav 0,425 Gr.  $Mn_3O_4$  svarende til 0,3061 Gr. Mangan; dette er 34,63 Proc. af den anvendte Mængde Mangantveilte, og da dette indeholdt 69,35 Proc. Mangan, er altsaa nøjagtigt Halvdelen af dette bleven uopløst.

2) 0,730 Gr.  $Mn_2O_3$  blev behandlet paa samme Maade som ovenfor, og det uopløste Manganoveriltehydrat gav 0,3505 Gr.  $Mn_3O_4$  svarende til 34,58 Proc. uopløst Mangan, hvilket stemmer med første Forsøg. Filtratet fra det uopløste, der altsaa indeholdt salpetersurt Manganforilte, blev inddampet paa Vandbad og derpaa titreret efter Volhards Methode; det brugte 126,5 Cc. manganoversurt Kali, af hvilket hver Cubikc. svarede til 0,002 Gr. Mangan i Manganforiltesaltet. Dette giver 0,253 Gr. Mangan i Opløsningen eller 34,66 Proc. af den anvendte Mængde  $Mn_2O_3$ .

Dette Forsøg viser, hvor nøjagtigt Spaltningen foregaar i  $MnO$  og  $MnO_2$ . Det ved

denne Proces dannede Manganoveriltehydrat viste sig, tørret ved  $100^{\circ}$ , at have følgende Sammensætning: 0,785 Gr. gav 0,6615 Gr.  $Mn_3O_4$ , svarende til 78,37 Proc.  $MnO$ . 0,219 Gr. brugte efter Behandling med Jodkalium og Saltsyre 47,6 CC  $\frac{2}{10}$  normal svovlundersyrligt Natron, svarende til 17,39 Proc. virksom Ilt. Sammensætningen er altsaa

$MnO$ . . . . .	78,37	Proc.
$O$ . . . . .	17,39	—
$H_2O$ . . . . .	4,24	— (Differens)
	100,00	Proc.

Det samme Mangantveilt blev nu prøvet overfor fortyndet Svovlsyre (1 Rf. conc. Svovlsyre + 9 Rf. Vand):

1) 0,957 Gr.  $Mn_2O_3$  blev kogt med fortyndet Svovlsyre i 1 Time under Omrøring; det uopløste gav efter Udvaskning og Glødning af Bundfaldet 0,460 Gr.  $Mn_3O_4$ , svarende til 0,3314 Gr. Mangan eller 34,62 Proc. af det anvendte  $Mn_2O_3$ , der indeholdt 69,35 Proc. Mangan. Under Kogningen med Svovlsyre maa det Vand, der fordamper, stadig erstattes.

2) Filtratet fra det uopløste Manganoveriltehydrat gav efter Afdampning af Svovlsyren, Fældning med kulsurt Natron og Glødning af Bundfaldet 0,459 Gram  $Mn_3O_4$ , svarende til 34,54 Proc. opløst Mangan (som sædvanligt beregnet i Forhold til den anvendte Mængde  $Mn_2O_3$ ).

Spaltningen med fortyndet Svovlsyre foregaar altsaa ligesaa nøjagtigt i  $MnO$  og  $MnO_2$  som ved fortyndet Salpetersyre, hvilket bekræftedes ved gjentagne Forsøg. Er det til Forsøgene anvendte Mangantveilt ikke nøjagtigt sammensat  $Mn_2O_3$ , men er der enten et Overskud af  $MnO_2$  eller  $MnO$ , har vi i Behandlingen med de ovennævnte fortyndede Syrer et udmærket Middel til at paavise dette, idet man ved den omtalte Behandling henholdsvis faar mere eller mindre end 34,6 Proc. uopløst Mangan. — Et enkelt Exempel er tilstrækkeligt til at vise dette.

Et Mangantveilt, der var fremstillet efter Schneiders Methode ved Glødning af Manganmellemitte i Ilt, men som ved Analysen viste sig kun at indeholde 9,8 Proc. virksom Ilt, altsaa noget mindre end  $Mn_2O_3$ , blev behandlet som anført med fortyndet Salpetersyre.

0,949 Gram efterlod paa denne Maade et Manganoveriltehydrat, der gav 0,437 Gr.  $Mn_3O_4$ , svarende til 33,2 Proc. uopløst Mangan.

Filtratet fra det uopløste gav efter Fældning med kulsurt Natron og Behandling paa sædvanlig Maade 0,472 Gr.  $Mn_3O_4$ , svarende til 35,84 Proc. opløst Mangan. Mangfoldige Forsøg saavel med Salpetersyre som med Svovlsyre have vist, at Spaltningen kun foregaar nøjagtigt, naar Mangantveilt har den til  $Mn_2O_3$  nøjagtigt svarende Sammensætning.

Resultatet af disse Undersøgelser er altsaa, at Mangantveilt overfor fortyndede Syrer forholder sig paa en Maade, der fuldstændigt svarer til det Forhold, Manganmellemitte

udviser overfor de samme Syrer, og det kunde altsaa synes, at det herved end yderligere var berettiget at anse det for et saltagtigt Ilte  $MnO$ ,  $MnO_2$ . Følgen heraf vilde være, at Manganmellemilte, selv naar vi betragte det som  $MnO.Mn_2O_3$ , i sidste Instans maatte opfattes som  $2MnO.Mn_2O_3$ . Det egentlige Spørgsmaal bliver altsaa, om ikke  $Mn_2O_3$ , trods alle de ovenfor berørte Forhold, alligevel med Nødvendighed maa betragtes som  $Mn_2O_3$ ; og ved nærmere Betragtning viser det sig, at vi ikke ere i Besiddelse af saa faa Analogier, der berettige os til at fastholde den sidstnævnte Anskuelse, foruden at der i det følgende skal gjøres Rede for en Række Undersøgelser, der tjene til yderligere Bevis derfor. Vi kunde søge Aarsagen til, at et Ilte af Sættningen  $Mn_2O_3$  spaltes i  $MnO_2$  og  $MnO$  deri, at Manganet i sit Forhold overfor Ilt er særligt bestandigt som tetravalent Enkeltatom<sup>1)</sup>, og at det derfor ved given Lejlighed stræber at gaa over i denne Tilstand, ligesom ogsaa den Omstændighed, at det divalente Mangan er særligt bestandigt overfor Syrer, her hjælper til at fremme Spaltningen. Man har i Virkeligheden flere Tilfælde, der ere analoge eller tildels analoge med dette. Det er saaledes bekjendt, at Kobberforilte, hvori vi antage Kobberet nærværende som divalent Dobbeltatom,  $\overset{Cu}{Cu} > O$ , i Almindelighed ved fortyndede Ilt-syrer spaltes i Kobbertveilt, der opløses, og metallisk Kobber, ligesom omvendt Kobbertvechlor og metallisk Kobber danne Kobberforchlor  $Cu_2Cl_2$ ; vi have her netop et Tilfælde, hvor vi med Rette antage et Metal optræde som Dobbeltatom (Kobberforchlorets Dampthæthed beviser dette); men da  $Cu$  er mest bestandigt overfor Ilt som divalent Enkeltatom, spaltes  $Cu_2O$  netop i  $CuO$  og  $Cu$  paa en med Spaltningen af  $Mn_2O_3$  i  $MnO_2$  og  $MnO$  analog Maade. Hos Jernet bemærke vi, at det ikke overfor Ilt har nogen Tilbøjelighed til at optræde som tetravalent Enkeltatom; derfor spaltes  $Fe_2O_3$  ikke paa samme Maade som  $Mn_2O_3$ ; anderledes er Forholdet derimod overfor Svovl; her har Jernet Tilbøjelighed til at optræde som tetravalent Enkeltatom (Svovlkis,  $FeS_2$ ), og vi finde derfor i Jernsvovl  $Fe_2S_3$  et Stof, der, under Forudsætning af den ovenfor fremsatte Anskuelser Rigtighed, skulde spaltes ved fortyndede Syrer i  $FeS_2$  og  $FeS$ , hvilket sidste selvfølgelig yderligere ved Syrens Indvirkning maa give Jernforiltesalt og Svovlbrinte. I Virkeligheden finder dette, ifølge Berzelii Angivelse, ogsaa Sted fuldstændigt som anført; der dannes Svovlkis, Jernforiltesalt og Svovlbrinte.

For endelig at nævne et fjernere liggende Exempel kunne vi tage Kulstoffet i en Forbindelse, hvor det optræder som hexavalent Dobbeltatom, nemlig i Oxalsyren  $\overset{CO.OH}{CO.OH}$ ; denne Syres Konstitution falder sammen med Manganittens, naar vi antage sidstnævnte

<sup>1)</sup> Om Manganets Tetravalens cfr. Blomstrand: Chemie der Jetztzeit p. 172—174.

$\frac{MnO.OH}{MnO.OH} = Mn_2O_3.H_2O$ . Oxalsyren spaltes som bekendt ved conc. Svovlsyre i Kulsyre, Kulilte og Vand; men Manganit forholder sig overfor middelstærk Salpetersyre paa lignende Maade, den spaltes i  $MnO_2$ ,  $MnO$  og  $H_2O$ , hvilket følgende Forsøg viser:

0,506 Gr. fintpulveriseret naturlig og særdeles ren Manganit efterlod ved Kogning med stærk Salpetersyre (indeh. 30—40 Proc.  $HNO_3$ ) en Rest, der gav 0,220 Gr.  $Mn_3O_4$  svarende til 31,31 Proc. uopl. Mangan. Da Manganit indeholder 62,50 Proc., er altsaa nøjagtigt Halvdelen af Manganindholdet blevet opløst som  $MnO$ , medens den anden Halvdel efterlades som  $MnO_2 + xH_2O$ .

De foregaaende Betragtninger vise, at vi i det tidligere berørte Forhold overfor Syrer ikke kunne se noget afgjørende Bevis for, at  $Mn_2O_3$  maa opfattes som  $MnO.MnO_2$ , men at vi paa Forhaand kunne anføre vægtige Grunde for den ogsaa hidtil almindeligere Anskuelse, at  $Mn_2O_3$  er at betragte som svarende til  $Fe_2O_3$  i Henseende til Constitution. Vil man ved Forsøg godtgjøre denne Anskuelses Rigtighed endnu yderligere, vil det være nødvendigt at prøve Manganmellemlittets og Mangantveiltets Forhold overfor andre Syrer, og jeg vil da først undersøge Forholdet overfor Eddikesyre af forskjellig Concentration.

#### Mangantveiltets Forhold overfor Eddikesyre.

1) 0,953 Gr.  $Mn_2O_3$  blev behandlet med Eddikesyre, der indeholdt 15 Proc.  $C_2H_4O_2$ , ved 100° paa sædvanlig Maade; den uopløste Rest, udvasket med Eddikesyre af samme Styrke som den anvendte, gav 0,904 Gr.  $Mn_3O_4$  svarende til 68,42 Proc. uopl. Mangan (beregnet i Forhold til det anvendte  $Mn_2O_3$ ). Da  $Mn_2O_3$  indeholdt 69,35 Proc., var altsaa kun 1 Proc. Mangan gaaet i Opløsning.

2) 0,920 Gr.  $Mn_2O_3$  blev behandlet paa samme Maade, men den anvendte Eddikesyre indeholdt 30 Proc. Hydrat; efter 1 Times Forløb blev udvasket med 30 Proc. holdig Eddikesyre, og Resten gav 0,869 Gr.  $Mn_3O_4$  svarende til 68,04 Proc. uopløst Mangan; der er altsaa kun opløst 1,31 Proc. Mangan.

3) For at prøve, om Nærværelsen af Manganforiltesalt havde nogen Indflydelse, blev 0,861 Gr.  $Mn_2O_3$  kogt med en Blanding af 30 Proc. holdig Eddikesyre og eddikesurt Mangan; det uopløste gav efter Udvasning 0,8175 Gr.  $Mn_3O_4$  svarende til 68,39 Proc. Mangan; der var altsaa kun opløst 1 Proc. Mangan, og Manganforiltesaltets Nærværelse var saaledes uden væsentlig Betydning.

4) 0,785 Gr.  $Mn_2O_3$  blev opvarmet til Kogning med Eddikesyre, der indeholdt 65 Proc. Hydrat, i 1 Time. Efter sædvanlig Behandling gav Resten 0,7425 Gr.  $Mn_3O_4$  svarende til 68,30 Proc. uopl. Mangan. Der var altsaa ogsaa her kun opløst 1 Proc. Mangan.



Af disse Forsøg fremgaar det, at Eddikesyre ikke har nogen synderlig Indvirkning paa glødet Mangantveilte, og at Syrens Concentration i denne Henseende er uden nogen væsentlig Indflydelse.

Vi gaa nu i det følgende over til at betragte Manganmellemilte i dets Forhold overfor Eddikesyre og finde her et helt andet Forhold.

#### Manganmellemilte i dets Forhold overfor Eddikesyre.

1) 0,647 Gr. glødet  $Mn_3O_4$  blev behandlet med Eddikesyre, der indeholdt 30 Proc. Hydrat, ved Kogning i længere Tid; den efterladte uopløste Rest var sort og gav efter sædvanlig Behandling (Udvaskning med Eddikesyre af samme Styrke som anvendt til Forsøget og Glødning) 0,253 Gram Manganmellemilte, hvilket er 39,10 Proc. af det anvendte Manganmellemilte. Spaltningen i  $2MnO$  og  $MnO_2$  vilde have efterladt 33,34 Proc. Vi nærme os altsaa meget dertil.

2) 0,814 Gr.  $Mn_3O_4$ , behandlet med 60 Proc. holdig Eddikesyre, gav en Rest, der efter sædvanlig Behandling efterlod 0,390 Gr.  $Mn_3O_4$ , hvilket er 47,91 Proc. af den anvendte Mængde.

3) 0,591 Gr.  $Mn_3O_4$  blev behandlet med 65 Proc. holdig Eddikesyre og efterlod derved en Rest, der gav 0,3875 Gr.  $Mn_3O_4$   $\approx$  65,56 Proc. af den anvendte Mængde.

4) 0,500 Gram  $Mn_3O_4$  efterlod ved stærk Kogning med rén Iseddike en Rest, der ved Glødning gav 0,492 Gr.  $Mn_3O_4$ , hvilket er 98,40 Proc. af den anvendte Mængde.

5) 0,799 Gr.  $Mn_3O_4$ , behandlet med Iseddike paa samme Maade, gav en Rest, der ved Glødning efterlod 0,785 Gr.  $Mn_3O_4$ , hvilket er 98,34 Proc. af den anvendte Mængde.

Det fremgaar heraf, at glødet Manganmellemilte angribes saa meget mindre af Eddikesyre, jo mere concentreret Syren er.

Allerede ved Tilsætning af en ringe Mængde Vand til Iseddike bliver dennes Virkning paa Manganmellemilte kjendeligt større, saaledes som følgende Forsøg viser:

6) 1,312 Gr.  $Mn_3O_4$  blev behandlet med en Blanding af 2 Rf. Vand og 98 Rf. Iseddike ved  $100^\circ$  i 1 Time, og det uopløste gav efter Udvaskning med samme Blanding 1,285 Gr.  $Mn_3O_4$ ; der var altsaa opløst 2,06 Proc. af det anvendte  $Mn_3O_4$ .

7) 1,320 Gr.  $Mn_3O_4$ , behandlet paa samme Maade med en Blanding af 5 Rf. Vand og 95 Rf. Iseddike, gav til Rest 1,263 Gr.  $Mn_3O_4$ , altsaa var her opløst 4,32 Proc. af den anvendte Mængde.

8) 1,036 Gr.  $Mn_3O_4$ , behandlet med en Blanding af 10 Rf. Vand og 90 Rf. Iseddike i 1 Time, efterlod en Rest, der efter Udvaskning med 90 Proc. holdig Eddikesyre gav

0,893 Gr.  $Mn_3O_4$ ; her er altsaa opløst 0,143 Gr. eller 13,8 Proc. af den anvendte Mængde  $Mn_3O_4$ .

Filtratet fra det ved Behandlingen med ren Iseddike uopløste havde en kanelbrun Farve, hvilket kunde tyde paa, at Manganmellemilte var opløst som saadant, og at Opløsningen altsaa muligvis kunde indeholde et eddikesurt Manganmellemilte. For at prøve dette anstilledes følgende Forsøg.

Manganmellemilte blev behandlet med Iseddike som ovenfor, og den uopløste Rest blev udvasket med Iseddike og tørret ved  $100^\circ$ . Af den tørrede Masse blev afvejet 0,439 Gram, der efter Behandling med Jodkalium og Saltsyre forbrugte 38,5 CC  $^{2/10}$  normal svovlundersyrigt Natron, hvilket svarer til 7,0 Proc. virksomt Ilt. Da rent  $Mn_3O_4$  indeholder 6,99 Proc., er det altsaa  $Mn_3O_4$ , der er efterladt uopløst, og følgelig ogsaa  $Mn_3O_4$ , der er gaaet i Opløsning. Dette vil yderligere blive fuldstændigt bekræftet i det følgende.

Det her til disse Forsøg anvendte Manganmellemilte var glødet og altsaa meget cohærent; der kunde derfor være Anledning til at forsøge, om ikke det mindre cohærente Manganmellemilte, der faas ad den vaade Vej efter Ottos<sup>1)</sup> Methode eller ved Ophedning af  $MnO_2$  i Brint til  $250^\circ$  efter Moissans<sup>2)</sup> Methode, kunde være lettere opløseligt i Iseddike, og om man ikke ad den Vej kunde naa til at fremstille Salte af  $Mn_3O_4$  eller  $Mn_2O_3$ , saafremt det her omtalte Manganmellemilte kunde spaltes i  $MnO$  og  $Mn_2O_3$ . Med Hensyn til Fremstillingen af de til disse Forsøg anvendte Iltter og disses Egenskaber maa jeg henvisse til denne Afhandlings Afsnit III.

1) 0,860 Gram af et Manganilte, der var fremstillet efter Moissans Methode ved Ophedning af  $MnO_2$  i en Brintstrøm til  $240^\circ$  og som indeholdt Manganmellemilte med noget indblandet Mangantveilte, blev behandlet med Iseddike ved  $100^\circ$  i 1 Time; efter at Blandingen derpaa havde henstaaet et Par Dage, blev Opløsningen filtreret, og det med Iseddike udvaskede Bundfald gav 0,640 Gr.  $Mn_3O_4$ ; der var altsaa opløst forholdsvis betydelige Kvantiteter, i Sammenligning med hvad der gaar i Opløsning ved tilsvarende Behandling af det glødede Manganmellemilte; det eddikesure Filtrat var stærkt kanelbrunt farvet og gav efter Inddampning til Tørhed paa Vandbad en brunsort glindsende Rest, der blev fuldstændigt tørret ved længere Tids Henstand i Lufttørrekasse ved  $100^\circ$ . Efter omhyggelig Tørring blev 0,212 Gram af Produktet forsigtigt ophedet i en Digel over Flammespreder og tilsidst glødet stærkt under rigelig Adgang af Luften; herved efterlodes 0,077 Gr.  $Mn_3O_4$ , svarende til et Indhold af 26,16 Proc. Mangan i Inddampningsresten. Et Salt af Sættningen  $Mn_3O_8(C_2H_3O)_8$  eller en Blanding af Saltene  $MnO_2(C_2H_3O)_2$  og  $Mn_2O_6(C_2H_3O)_6$  vilde kræve et Indhold af 25,9 Procent Mangan. Om det er et Manganmellemiltesalt eller

<sup>1)</sup> Liebigs Annaler, 93, 372.

<sup>2)</sup> Ann. de chim. et de phys. [5], 21, p. 231 o. fr.

en Blanding af Forilte- og Tveiltensalt, er altsaa herved ikke afgjort, men det skal senere vise sig, at det sidste er det sandsynligste.

2) Da Moissans Manganmellemilte er besværligere at fremstille, udførte jeg de følgende Forsøg med Manganmellemiltehydrat, fremstillet efter Ottos Methode<sup>1)</sup>, da det viste sig, at dette Ilte forholdt sig paa tildels lignende Maade. Sammensætningen af det til Forsøgene anvendte Ilte findes anført i Afsnittet III. Behandler man Ottos Manganmellemilte i lufttørret Tilstand med Overskud af Iseddike ved 100° i 1 Time under Omrøring, faar man en brun Opløsning, der efter Filtrering og Henstand i nogle Dage (undertiden i kortere Tid) udskiller et kanelbrunt, krystallinsk Bundfald, der under Mikroskopet viser sig at bestaa af langstrakte, rektangulære Prismer eller Tavler. Bundfaldet maa udvaskes med Iseddike og tørres over Kalihydrat; de smaa Mængder, jeg i Begyndelsen fik paa denne Maade, indeholdt alle 20,6 Proc. Mangan og maa altsaa indeholde Krystalvand, da vandfrit eddikesurt Salt af  $Mn_3O_4$  eller af  $Mn_2O_3$  skulde indeholde betydeligt mere Mangan. Da der til Forsøget blev anvendt fuldstændig ren og vandfri Iseddike, og der kun ved Processen dannes en ringe Mængde Vand, var det muligt, at Dannelsen af Saltet vilde fremskyndes, naar man efter Opløsningen og Filtreringen tilsatte lidt Vand, saa at Stoffet strax kunde forefinde den til Krystallisationen nødvendige Vandmængde. Dette bekræftedes fuldstændigt; tillige lærte Erfaringen flere Ændringer i Fremstillingsmaaden, som senere skulle blive berørte; herved lykkedes det at fremstille Saltet i rigelig Mængde. Analysen viste, at det bestod af fuldstændigt normalt eddikesurt Mangantveilt af Sammensætningen  $Mn_2 \cdot O_6 \cdot (C_2H_3O)_6 + 4H_2O$ . Dette Salt skal i det følgende Afsnit beskrives nøjere.

Ved Iseddikens Indvirkning er altsaa Manganmellemilte bleven spaltet i Manganforilte og Mangantveilt,  $MnO$  og  $Mn_2O_3$ , der begge blive i Opløsning som eddikesure Salte, og først ved Tilsætning af lidt Vand udskilles det eddikesure Mangantveilt; denne Udskillelse er i Tidens Løb fuldstændig, saaledes at Moderluden tilsidst er fuldstændig farveløs. Man vil indse, at der altsaa er en Mulighed for, at den oprindelige Opløsning i Iseddike virkelig indeholder et eddikesurt Manganmellemilte, og at dette spaltes ved den ringe Mængde Vand (et Par Cubikcentimeter), der tilsættes for at bringe Mangantveiltensaltet til at udkrystallisere. Man ser ogsaa den paafaldende Forskjel, det gjør, om man tilsætter en ringe Mængde Vand til Iseddiken, førend man lader den virke paa Manganmellemiltet, eller efter at dette delvis er opløst i Iseddiken, og Opløsningen filtreret; i første Tilfælde virker Eddikesyren, som de tidligere Forsøg vise, strax paa en noget anden Maade, end, naar den er tilstede i vandfri Tilstand, om end Forskjellen først bliver rigtig fremtrædende, naar større Vandmængder tilsættes.

<sup>1)</sup> Liebigs Annaler 93, 372.

En Spaltning af  $Mn_3O_4$  i  $MnO$  og  $Mn_2O_3$  under Dannelse af Mangantveiltessalt vil man imidlertid ogsaa kunne bemærke overfor andre Syrer.

Behandles Manganmellemitte med concentreret Svovlsyre og opvarmes efter omhyggelig Blanding af Massen efterhaanden til  $138^\circ$  under Omrøring, bemærker man herved ikke nogen Iltudvikling af nogen Betydning, hvilket maatte være Tilfældet, hvis  $Mn_3O_4$  spaltedes i  $2MnO$  og  $MnO_2$ , da i saa Tilfælde det sidstnævnte, ifølge Carius Undersøgelser, maatte danne svovlsurt Mangantveiltte under Udvikling af Ilt; det sidstnævnte Salt dannes imidlertid alligevel i rigelig Mængde, hvad man let iagttager paa den mørkegrønne Farve, Bundfaldet antager. Der staar derfor kun tilbage at antage, at  $Mn_3O_4$  ved den concentrerede Svovlsyres Indvirkning er spaltet i  $MnO$  og  $Mn_2O_3$ , der begge danne tilsvarende svovlsure Salte.

Af det foregaaende følger nu, at naar  $Mn_2O_3$  og  $Mn_3O_4$  i Almindelighed af fortyndede Syrer spaltes i  $MnO$  og  $MnO_2$ , sker dette, fordi  $Mn_2O_3$  er en saa svag Base, at den kun optræder som saadan, naar en concentreret og stærk Syre er til Stede, medens den derimod ved svagere Syrer paa Grund af Manganets Tilbøjelighed til at optræde som tetravalent Enkeltatom spaltes i Manganforilte og Manganoverilte. Manganiltternes Forhold overfor conc. Svovlsyre og Iseddike giver os nu Ret til at betragte dem som  $MnO \cdot Mn_2O_3$  og som  $Mn_2O_3$ .

Det følgende Afsnit skal nu yderligere godtgjøre de store Analogier mellem  $Mn_2O_3$  og  $Fe_2O_3$ , hvorved det bliver fuldstændigt afgjort, at Mangantveiltessaltene existere som saadanne og ikke med nogen antagelig Grund maa betragtes som Dobbeltssalte af Manganoverilte- og Manganforiltssalte, saaledes som Fremy<sup>1)</sup> antyder, og som han ganske vist har havt Grund til at mene.

Existensen af de i det følgende omtalte normale eddikesure, phosphorsure og arsensure Mangantveiltessalte og disses Dannelsesmaader, saavelsom Dannelsen af et pyrophosphorsurt Mangantveiltte-Natron, viser paafaldende Analogier med Jerntveiltet.

Man maa derfor søge Aarsagen til, at Braunit krystalliserer afvigende fra Jernglands, og Hausmannit afvigende fra Spinellerne, i den Omstændighed, at Atomerne i  $Mn_2O_3$  befinde sig i en mere labil Ligevægtstilstand end i  $Fe_2O_3$  paa Grund af den oftere berørte Stræben hos Manganet efter at mættes ved 2 Iltatomer, saaledes som vi ogsaa ser det gjentage sig i Naturen, hvor Pyrolusit findes i Pseudomorfose efter Manganit. Dette maa vel antages at kunne udøve en Indflydelse paa Krystalformen saaledes, at denne derved modificeres.

Det bliver maaske en almindelig Regel, at saadanne Grundstoffer, der i visse særlig

<sup>1)</sup> Comptes rendus, 82, 475 og 1231.

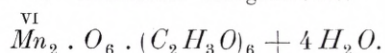
bestandige Forbindelser med et andet Grundstof optræde som tetravalente Enkeltatomer, nødtigt forene sig til hexavalente Dobbeltatomer i Forbindelse med samme Grundstof, naar ikke samtidigt et tredie Grundstof indtræder, og i hvert Fald, naar det sker, danner temmeligt ubestandige Forbindelser. Vi kjende jo heller ikke nogen Forbindelse  $\overset{\text{VI}}{\text{C}}_2\text{O}_3$ , men derimod nok  $\overset{\text{VI}}{\text{C}}_2\text{O}_4\text{H}_2$ , der dog spaltes i  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  og  $\text{H}_2\text{O}$  ved given Anledning, kun virker her den concentrerede Syre (Svovlsyre) spaltende, medens det modsatte var Tilfældet hos  $\overset{\text{VI}}{\text{Mn}}_2\text{O}_3$ , en simpel Følge af Kulstoffets og Manganets mere eller mindre negative eller positive Karakter, og af Syrens Tiltrækning til Vand.

---

## II.

## Mangantveiltosalte.

## 1. Eddikesurt Mangantveilt.



Dette Salt lader sig som tidligere berørt fremstille ved Indvirkning af ren Iseddike paa Mangannellemiltehydrat, fremstillet efter Ottos<sup>1)</sup> Methode. Man gaar bedst frem paa den Maade, at man henstiller 4—5 Gram af det nævnte Ilte, der anvendes i lufttørret Tilstand, med ca. 150—200 Cc ren Iseddike i et løst tildækket Glas, idet man engang imellem omrører Blandingen; allerede efter faa Timers Henstand ved almindelig Temperatur, bemærker man, at Opløsningen antager en brunlig Farve; efter et Par Dages Henstand kager det uopløste sig sammen, og man gjør Ret i at trykke det i Stykker med Spatlen og omrøre Vædsken; denne har efterhaanden antaget en noget mørkere Farve, men begynder de følgende Dage at blive lysere, idet der samtidigt paa Glassets Sider og mellem det uopløste Ilte afsætter sig gulbrune fine Krystalnaale. Efter 6—8 Dages Henstand opvarmes paa Vandbad til 100° i 1 Time under stadig Omrøring, hvorved man faar en meget mørk, brun Opløsning, der filtreres varm gjennem et tæt Filtrum; til Filtratet sættes under Omrøring lidt efter lidt et Par Cubicc. destilleret Vand, og det Hele henstilles nu i et tildækket Glas; ofte begynder allerede efter faa Timers Forløb en kjendelig Udskillelse af brune Krystalnaale; efter en Dagstid eller to er der udskilt en betydelig Mængde, og man decantherer nu den brune Vædske fra Bundfaldet, der bringes paa Filtret med ren Iseddike og udvadskes dermed, indtil alt Manganforiltesalt er fjernet, og Filtratet er fuldstændigt farveløst; efter at Størstedelen af Iseddiken er suget fra Bundfaldet, henstilles Saltet under Glasklokke over fast Kalihydrat, og tørres her, indtil enhver Lugt af fri Eddikesyre er forsvundet; under Tørringen maa man engang imellem sprede Saltet lidt ud paa Skaalen for at lette Eddikesyrens Fordampning. Efter Tørringen har Saltet oftest en lysere, kanelbrun Farve og er tillige noget silkeglindsende. Det er meget lidet vægtfyldigt.

Moderluden bliver ved Henstand under Luftens Adgang efterhaanden fuldstændig farveløs, idet der lidt efter lidt udskilles mere af Mangantveiltosalte, efterhaanden som Iseddiken tilsuger mere Fugtighed fra Luften; dog medtager denne Proces som oftest flere

<sup>1)</sup> Liebigs Annaler, 93, 372.

Uger, men efter at den er forløbet, har jeg havt det udskilte Mangantveiltensalt staaende under Moderluden, der indeholder eddikesurt Manganforilte, i over  $\frac{1}{2}$  Aar uden at bemærke at det har undergaaet nogen Forandring.

Det eddikesure Mangantveilte opløses ved Kogning med Iseddike og danner en mørk, brun Opløsning, der giver følgende Reaktioner:

Vand tilsat i Overskud giver en brun Opløsning, der efterhaanden bliver uklar og udskiller et brunsort, fyldigt Bundfald.

Concentreret Svovlsyre tilsat i lige Rumfang giver en smuk violet Vædske, der i Løbet af nogle Timer afsætter lidt mørkt krystallinsk Bundfald (Fremy's svovlsure Manganforilte-Mangantveilte), medens Vædsken samtidigt antager en lysere Farve.

Phosphorsyre i temmelig concentreret vandig Opløsning frembringer et Bundfald, der ved Kogning af Blandingen antager en lys grønliggraa Farve; det synes under Mikroskopet at være utydeligt krystallinsk. I Saltsyre opløses dette Bundfald under Chlorudvikling, medens det lades uopløst af Salpetersyre og tilsyneladende ikke paavirkes deraf. Det tørrede Bundfald lader sig opløse i conc. Svovlsyre ved Opvarmning i et Reagensglas og Vædsken antager derved en mørk, amethystrød Farve; efter 24 Timers Henstand er ogsaa her udskilt mørke Krystaller, sandsynligvis af Fremy's Salt.

Phosphorsurt Natron i vandig Opløsning fremkalder et amorph, brunligviolet, fyldigt Bundfald.

Arsensyre i temmelig conc. vandig Opløsning fremkalder ved Opvarmning ligesom Phosphorsyre et graahvidt Bundfald af arsensurt Mangantveilte.

Arsensurt Natron giver ligesom phosphorsurt Natron et fyldigt brunligviolet Bundfald.

Pyrophosphorsurt Natron forholder sig paa følgende Maade: sætter man til et Overskud af en ved alm. Temperatur mættet Opløsning af dette Salt en Opløsning af eddikesurt Mangantveilte i Iseddike, dannes intet blivende Bundfald, men dette opløses i det pyrophosphorsure Natron med rød Farve; er Opløsningen stærk, udskilles efterhaanden ved Henstand eller Kogning et rødt eller brunligrødt krystallinsk Bundfald af pyrophosphorsurt Mangantveilte-Natron, der senere skal beskrives nærmere.

Bringer man fast Oxalsyre i Opløsningen af det eddikesure Salt i Iseddike, udskilles ved Omrystning et krystallinsk Bundfald.

Anvendes paa samme Maade fast Vinsyre, udskilles ligeledes et krystallinsk Bundfald af mørk Farve.

Guajactinktur farves blaa af en eddikesur Opløsning af det eddikesure Salt.

Indigoopløsning affarves ved Opvarmning dermed.

I disse Henseender forholder det eddikesure Mangantveilde sig ligesom Schönbeins<sup>1)</sup> eddikesure Manganoverilte, hvilket han fremstillede af eddikesurt Blyoverilte og svovlsurt Manganforilte, hvorved han fik en rødbrun Vædske, der gav ovennævnte Reactioner med Guajac og Indigo, men af hvilken det ikke lykkedes Schönbein at udskille noget Salt i fast Form; det er vel sandsynligt, at denne Opløsning har indeholdt eddikesurt Mangantveilde.

Ligeledes ilter en Opløsning af eddikesurt Mangantveilde i Iseddike findelt Kvægsølv ved Rystning dermed.

Med det faste eddikesure Salt faar man følgende Reactioner:

Ved Rystning med Vand dissocieres det efterhaanden og danner et mørkebrunt næsten sort Bundfald.

Blandes det faste Salt med krystalliseret Oxalsyre, og tilsætter man derpaa lidt efter lidt Vand under Omrystning, foregaar ingen Sønderdeling ved almindelig Temperatur, men man faar en klar gulbrun Opløsning, der reduceres ved Opvarmning under Udvikling af Kulsyre.

Med krystalliseret Vinsyre er Forholdet et lignende; bringes lidt fast Vinsyre i et Reagensglas med lidt Vand, og tilsættes derpaa lidt fast eddikesurt Mangantveilde under Omrystning og lidt efter lidt mere Vand, efterhaanden som det opløses, faar man tilsidst en mørkebrun klar Opløsning, der taaler Fortynding med Vand; denne Opløsning reduceres ved Kogning.

Den oxalsure Opløsning fældes ved Overmætning med Ammoniak, medens den vinsure Opløsning holder sig klar derved (jvfr. Jerntveildesaltens Forhold).

Bringes det faste eddikesure Mangantveilde ned i conc. Salpetersyre ved almindelig Temperatur, opløses det ved Omrøring med gulbrun Farve, men efter kort Tids Forløb bliver Vædsken fuldstændig uklar og udskiller et brunsort Bundfald. Ved Kogning med Salpetersyre udskilles Manganoveriltehydrat.

Udrøres fast eddikesurt Mangantveilde med concentreret Svovlsyre og tilsættes derpaa lidt efter lidt under Omrøring og delvis Afkøling draabevis Vand, dannes en mørkerød Opløsning, der efterhaanden giver et mørkt krystallinsk Bundfald af Frey's oftere omtalte Salt.

Conc. Saltsyre opløser det eddikesure Salt med mørk, brun Farve, og Opløsningen forholder sig ganske som en Opløsning af Mangantveilde i Saltsyre.

Vinaand, 95 Proc. holdig, angriber tilsyneladende ikke Saltet ved almindelig Temperatur; ved Opvarmning omdannes det, og man faar nu et mørkt, fyldigt Bundfald.

<sup>1)</sup> Journal f. prakt. Chemie, 74, p. 315.



Sættes Svovlammonium til det faste eddikesure Salt dannes Svovlmangan, der strax har en rødgul Farve men efter Opvarmning bliver gulgrønt.

Udsat for Luftens Indvirkning holder det eddikesure Mangantveilt sig ganske godt, naar Krystalnaalene ikke ere altfor fine; i dette Tilfælde undergaar det en kjendelig Forandring og antager efterhaanden en mørkere Farve; navnlig bemærkes dette, naar man tørrer Saltet under Luftens Adgang i Stedet for over Kalihydrat under en Glasklokke.

Ved Ophedning til  $80^{\circ}$ — $85^{\circ}$  tabte Saltet 39,8 Proc.; da Temperaturen forhøjedes til  $100^{\circ}$ — $105^{\circ}$ , aftog det yderligere i Vægt, og efter 35 Timers Forløb var Vægten constant og Tabet 59,2 Proc.

Følgende Forsøg viser Saltets Forhold ved højere Temperatur:

0,402 Gr. eddikesurt Mangantveilt blev ophedet i en Porcellænsdigel, først svagt over Flammespreder, indtil alt var sammensintret, hvorved bemærkes Udvikling af Vanddamp og Lugt af Acetone, derpaa over en almindelig Bunsensk Lampe til svag Rødgldhede under Luftens Adgang; det derved efterladte Ilte vejede 0,124 Gr., der efter Behandling med Jodkalium og Saltsyre brugte 15,4 Cc.  $\frac{2}{10}$  normal svovlundersyrigt Natron, svarende til et Indhold af 0,01232 Gr. virksomt Ilt  $\alpha$ : 9,93 Proc.; dette Ilte er altsaa nærmest  $Mn_2O_3$ , der kræver 10,13 Proc. virksomt Ilt; først ved stærk Glødning dannes  $Mn_3O_4$ .

Imidlertid er der en Mulighed for, at det dannede  $Mn_2O_3$  kan hidrøre fra, at der først foregaar en Reduktion til  $MnO$ , der da ved lavere Temperatur iltes til det mindre cohærente  $Mn_3O_4$ , som ved  $300^{\circ}$ — $400^{\circ}$  formaar at optage Ilt af Luften og danne  $Mn_2O_3$ . At en saadan Iltabsorbtion finder Sted paa et vist Stadium, viser følgende Forsøg:

0,388 Gr. eddikesurt Mangantveilt blev henstillet ved  $100^{\circ}$ — $110^{\circ}$  og vejede efter 48 Timers Forløb 0,165 Gr.; efter yderligere Henstand ved  $200^{\circ}$  i 6 Timer var Vægten 0,159 Gr., hvilket svarer til et Tab af 59,02 Proc. Yderligere Henstand ved  $200^{\circ}$  i 36 Timer bevirkede en Vægtforøgelse, idet Resten nu vejede 0,166 Gr. Saadanne Iltningsphænomener blive nærmere berørte i Afsnittet III.

Den analytiske Undersøgelse af det eddikesure Mangantveilt gav følgende Resultat:

1) 0,520 Gr. blev behandlet med fortyndet Svovlsyre (1 Rf. conc. Svovlsyre + 9 Rf. Vand) ved Kogning i  $2\frac{1}{2}$  Time; herved spaltes  $Mn_2O_3$  som tidligere omtalt i  $MnO$  og  $MnO_2$ ; det uopløste Manganoveriltehydrat, i hvilket altsaa findes Halvdelen af Saltets Manganindhold, gav efter Udvaskning og Glødning 0,074 Gr.  $Mn_3O_4$  svarende til 10,25 Proc. Mangan; Saltet indeholder altsaa 20,50 Proc.

2) 0,514 Gr. efterlod ved stærk Glødning under Luftens Adgang 0,146 Gr.  $Mn_3O_4$  svarende til 20,47 Proc. Mangan.

3) 0,325 Gr. blev bragt ned i en farveløs Blanding af Jodkalium og et Par Cc. Saltsyre; efter Omrøring titreredes det frigjorte Jod med  $\frac{2}{10}$  normal svovlundersyrigt Natron; der forbrugtes 12,2 Cc. svarende til 0,00976 Gr. virksomt Ilt eller 3,00 Proc.

4) 0,385 Gr. brugte ved samme Behandling 14,4 Cc.  $\frac{2}{10}$  normal svovlundersyrligt Natron svarende til 0,01152 Gr. virksom Ilt  $\alpha$ : 2,99 Proc.

5) 0,4665 Gr. blev opvarmet til Kogning med en Opløsning af chlorfrit Barythydrat under jævnlig Omrøring i længere Tid; efter Filtrering og omhyggelig Udvaskning blev Overskuddet af Barythydrat fældet med Kulsyre og det hele inddampet til Tørhed, udtrukket med Vand, og Filtratet fra den uopløste kulsure Baryt fældet med Svovlsyre; herved fældes altsaa den til den indeholdte Mængde Eddikesyre svarende Mængde svovlsurt Baryt; denne vejede 0,607 Gr. svarende til 0,3126 Gr. Eddikesyre ( $C_2H_4O_2$ ) i eddikesur Baryt.

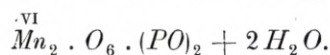
Altsaa indeholdt Mangansaltet 67,01 Proc. Eddikesyre.

	Beregnet	Fundet	
Mn . . . . .	20,52	20,47	20,50.
Virksom O . . . . .	2,98	2,98	3,00.
$C_2H_4O_2$ . . . . .	67,16	67,01.	

Det maa dog bemærkes, at det Salt, hvormed disse Analyser ere foretagne, var af en særlig ren Beskaffenhed og blev analyseret umiddelbart efter Fremstillingen og Tørringen; det var frit for Lugt af Eddikesyre, ligesom det ogsaa ved gjentagne Udvaskninger med Iseddike var befriet for ethvert Spor af eddikesurt Manganforilte. Jeg har oftere havt Produkter, hvor Eddikesyremængden har været lidt lavere, hvorimod Manganmængden var lidt større; dette hidrører aabenbart fra et Indhold af Manganforiltesalt, hvilket ogsaa giver sig tilkjende ved en ringere Mængde virksom Ilt.

Jeg gaar nu over til Beskrivelsen af nogle andre Mangantveiltosalte, der ganske vist kunne fremstilles ved Hjælp af det eddikesure Salt, men da dette dog er lidt besværligt at tilvejebringe i større Kvantiteter, har jeg fundet andre Metoder, der lade sig udføre med ganske anderledes let tilgængelige Stoffer.

### Normalt phosphorsurt Mangantveilt.



Som tidligere berørt dannes ved Tilsætning af Orthophosphorsyre til en Opløsning af eddikesurt Mangantveilt i Iseddike ved Opvarmning et graalighvidt Bundfald af phosphorsurt Mangantveilt; sandsynligvis er det det samme Salt som Laspeyres<sup>1)</sup> har fremstillet ved Kogning af en vandig Opløsning af den violette smeltede Masse, der faas ved Ophedning af et højere Manganilte med sirupstykk Phosphorsyre i en Platindigel. Dog er

<sup>1)</sup> Journal f. prakt. Chemie [2], 15, 322

der en Mulighed for, at Laspeyres Salt ogsaa har kunnet indeholde noget pyrophosphorsurt Manganforilte. Jeg har imidlertid fundet, at det normale phosphorsure Mangantveilte lader sig fremstille i saa rigelig Mængde som ønskes paa følgende Maade:

Man opløser ren krystalliseret Orthophosphorsyre i sin dobbelte Mængde Vand, opvarmer denne Opløsning til  $100^{\circ}$  og tilsætter derpaa efterhaanden under Omrøring en nogenlunde concentreret Opløsning af rent salpetersurt Manganforilte, saaledes at Phosphorsyren er tilstede i Overskud; man holder stadigt Temperaturen ved  $100^{\circ}$ — $105^{\circ}$ ; Opløsningen bliver strax eller efter nogen Tids Inddampning svagt amethystfarvet, og ved videre Inddampning og Omrøring begynder den at blive blakket og lidt efter lidt at udvikle lavere Kvælstofilter; under denne Luftudvikling, der fra nu af vedbliver, udskilles et graaligt Bundfald af normalt phosphorsurt Mangantveilte i rigelig Mængde. Man holder stadigt Temperaturen ved  $100^{\circ}$ — $105^{\circ}$ , ligesom man ogsaa ved Omrøring maa sørge for, at der saavidt muligt ikke afsætter sig nogen Skorpe paa Skaalens Sider; sker dette, dannes der let paa Grund af Overhedning noget Manganoverilte, hvilket let giver sig tilkjende ved den mørke Farve, Skorpen antager, og man maa i saa Fald være særlig forsigtig, naar man fjerner det dannede phosphorsure Salt fra Skaalen, at ikke noget af den mørke, næsten sortfarvede Del af Krystalskorpen følger med, hvilket dog imidlertid let kan undgaas. Naar en større Mængde af Saltet har udskilt sig, gjør man bedst i at lade det sætte sig, og decantherer derpaa Moderluden, ved hvis yderligere Opvarmning, efter Tilsætning af lidt Vand, man er i Stand til at vinde mere af Saltet; Bundfaldet udvaskes først adskillige Gange ved Decantheation, dernæst paa Filter, med koldt Vand, og tørres derpaa i Luften; for at fjerne en ubetydelig Rest af hygroskopisk Vand tørres det tilsidst ved  $100^{\circ}$ — $110^{\circ}$ .

Den til Fremstillingen anvendte Phosphorsyre maa være ren Orthophosphorsyre; indeholder den Pyrophosphorsyre, faas et lignende Bundfald, der ved Analysen gav samme Mangan- og Phosphorsyremængde, men indeholdt altfor lidet virksomt Ilt; dette kunde kun forklares ved et Indhold af pyrophosphorsurt Manganforilte  $Mn_2P_2O_7 + 3H_2O$ ; dette Salt har, som det vil ses, tilnærmelsesvis samme Molekultal som det orthophosphorsure Mangantveilte  $Mn_2P_2O_8 + 2H_2O$ .

Det paa ovennævnte Maade fremstillede Salt danner et grønliggraat, mere eller mindre mørkt, krystallinsk Pulver; under Mikroskopet er dog Krystallerne temmelig utydelige. Det paavirkes ikke ved Kogning med fortyndet Salpetersyre eller Svovlsyre, hvorimod det efterhaanden opløses ved Kogning med højst concentreret Saltsyre under Chlorudvikling; dog gaar denne Opløsning ingenlunde særligt let fra Haanden. Ved Rystning med Natronlud angribes det allerede ved almindelig Temperatur, hvorimod Ammoniak først virker i kjendeligere Grad ved Opvarmning. Concentreret Svovlsyre opløser det efterhaanden ved Opvarmning og danner en violet Vædske, der ved Henstand i længere Tid giver et mørkt krystallinsk Bundfald af Fremy's svovlsure Salt.

Det phosphorsure Mangantveilte indeholder 2 Molekuler Vand, der først afgives ved høj Temperatur. Ved 300°—400° i Lufttørrekasse foregaar Tabet kun Milligram for Milligram; først ved svag Rødgloedhede bortgaar alt Vand, og samtidigt begynder ogsaa Ilt at undvige, saaledes at der efter Rødgloedhede efterlades pyrophosphorsurt Manganforilte i ren Tilstand.

Smelter man krystalliseret Orthophosphorsyre i en Platindigel og opvarmer til 110° paa Sandbad, kan man opløse Manganidphosphatet heri, saaledes som ogsaa Laspeyres angiver, med violet Farve; opvarmer man efterhaanden stærkere under Tilsætning af mere Manganidphosphat, saalænge dette i Løbet af nogen Tid opløses nogenlunde villigt, indtil 170°—180°, og henstiller man derpaa den klare, mættede Opløsning i henved et Døgn ved 170°—180° (i Sandbad), udskilles ofte et penséfarvet, krystallinsk Bundfald, hvis Sammensætning efter en foreløbig Analyse, jeg har udført, synes nærmest at svare til surt pyrophosphorsurt Mangantveilte  $\left. \begin{matrix} \text{VI} \\ \text{Mn}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} (\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ; dette Salt vil senere blive undersøgt nøjere i Forbindelse med et smukt rødt, krystallinsk Salt, der dannes, naar man opvarmer den smeltede Masse paa Sandbad til ca. 220° i Stedet for til 170°—190°, hvilket Salt ogsaa Laspeyres omtaler.

Analysen af det phosphorsure Mangantveilte gav følgende Resultat:

1) 0,6165 Gr. efterlod ved Glødning 0,519 Gr.  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , hvilket svarer til 0,201 Gr. Mangan altsaa 32,60 Proc.  $\text{Mn}$  og til 0,2595 Gr.  $\text{P}_2\text{O}_5$  altsaa 42,10 Proc.  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

2) 0,722 Gr. gav efter Opløsning i højst conc. Saltsyre, Reduktion med faa Draaber Svovlsyrlingvand og Tilsætning af phosphorsurt Natron samt Fældning med Ammoniak, et Bundfald af krystallinsk phosphorsurt Manganforilte-Ammoniak, som efter Glødning og Correction, ifølge Fresenius, gav 0,605 Gr.  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  svarende til 32,45 Proc. Mangan.

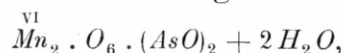
3) 0,244 Gr. opløst i højst conc. Saltsyre, Opløsningen reduceret med faa Draaber Svovlsyrlingvand, inddampet og paa sædvanlig Maade behandlet efter Molybdænmethoden, gav 0,1605 Gr.  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  svarende til 0,1026 Gr.  $\text{P}_2\text{O}_5$  eller 42,05 Proc.  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

4) 0,464 Gr. forbrugte efter Behandling med Jodkalium og Saltsyre 28 Cc.  $\frac{2}{10}$  normal svovlundersyrligt Natron, svarende til 4,83 Proc. virksom Ilt.

5) 0,569 Gr. glødet i tør Luftstrøm, og de udviklede Vanddampe absorberede ved Svovlsyre i Winklers Apparat, gav 0,061 Gr. Vand eller 10,72 Proc.  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Beregnet	Fundet
2 $\text{Mn}$ . . . . .	32,73	32,60 32,45.
$\text{P}_2\text{O}_5$ . . . . .	42,26	42,10 42,05.
Virksom $\text{O}$ . . . .	4,77	4,84.
2 $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	10,71	10,72.

## Arsensurt Mangantveilde,



fremstilles fuldstændigt analogt med det tilsvarende phosphorsure Salt, idet man opløser ren Arsensyre i sin tredobbelte Mængde kogende Vand og til den varme Opløsning efterhaanden sætter en nogenlunde concentreret Opløsning af salpetersurt Manganforilte, saaledes at Arsensyren er tilstede i Overskud; man vedbliver at opvarme til  $100^\circ$ — $105^\circ$ , og under Opvarmningen udskilles da det arsensure Salt under Udvikling af Kvælstofilter; Bundfaldet udvaskes først ved Decanthation, siden paa Filter, og tørres i Luften ved almindelig Temperatur. Det danner et graat Pulver, der er noget mørkere end det phosphorsure Salt.

I sine øvrige Forhold ligner det i høj Grad Phosphatet og opløses ligesom dette med Vanskelighed i højst concentreret Saltsyre, medens det er uopløseligt i Salpetersyre. Ved Kogning med Natron spaltes det og efterlader Mangantveildehydrat, og med Svovlammonium efterlades Svovlmangan.

Analysen gav følgende Resultat:

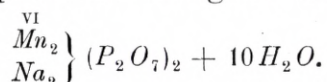
1) 0,259 Gr. blev behandlet paa sædvanlig Maade med Jodkalium og Saltsyre; Stoffet opløste sig meget langsomt, men Titringingen lod sig alligevel udføre med  $\frac{2}{10}$  normal svovlundersyrigt Natron, af hvilket der blev forbrugt 37 Cc. svarende til 0,0296 Gr. virksomt Ilt eller 11,42 Proc., af hvilke de to Trediedele hidrøre fra  $\text{As}_2\text{O}_5$ , den ene Trediedel fra  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

2) 1,034 Gr. blev degereret med Svovlammonium paa Vandbad; det uopløste Svovlmangan blev efter Tørring blandet med Svovl og glødet i en Brintstrøm i Roses Digel; herved dannedes 0,423 Gr.  $\text{MnS}$  svarende til 25,86 Proc. Mangan.

3) 0,602 Gr. blev ophedet i en Porcellænsdigel til svag Rødgldhede; tilsidst dækkedes Diglen faa Øjeblikke med Laag; herved efterlodes en Glødningsrest, der vejede 0,5295 Gr., svarende til et Glødningstab af 12,04 Proc.; dette Tab svarer til  $\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ , altsaa bestaar Resten af pyroarsensurt Manganforilte,  $\text{Mn}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ; 0,5295 Gr. af dette giver 0,1565 Gr.  $\text{Mn}$  eller 25,99 Proc.  $\text{Mn}$  i Mangantveildesaltet og 0,3273 Gr.  $\text{As}_2\text{O}_5$  svarende til 54,36 Proc.  $\text{As}_2\text{O}_5$  i samme Salt.

	Beregnet	Fundet
$\text{Mn}_2$ . . . . .	25,94	25,86 25,99.
$\text{As}_2\text{O}_5$ . . . . .	54,25	54,36.
$\text{O}_3$ . . . . .	11,32	11,42.

## Pyrophosphorsurt Mangantveilde-Natron.



Opløser man eddikesurt Mangantveilde i Iseddike under Opvarmning, og heldes den derved dannede Opløsning ned i et Overskud af en Opløsning af pyrophosphorsurt Natron (2 : 25), fældes intet, men der dannes en smuk rød Opløsning, der, naar den er mættet, ved Henstand afsætter et rødt, krystallinsk Bundfald af pyrophosphorsurt Mangantveilde-Natron; koger man den dannede Opløsning, fremkommer Bundfaldet straks, men har da en mere brunlig Farve. Man behøver imidlertid ikke til Fremstilling af dette Dobbelt salt at anvende eddikesurt Mangantveilde, men kan med Fordel benytte den mørke Opløsning, man faar ved Behandling af glødet Mangantveilde med concentreret Saltsyre ved almindelig Temperatur; heldes denne Opløsning, umiddelbart efter at den er fremstillet, gennem et nogenlunde tørt Asbestfilter ned i et rigeligt Overskud af pyrophosphorsurt Natron, faar man en meget mørktfarvet Opløsning, der ved Henstand, eller undertiden strax, udskiller det røde krystallinske Salt i rigelig Mængde. Det er af største Vigtighed, at det pyrophosphorsure Natron er til Stede i rigeligt Overskud, saaledes at der ikke bliver fri Saltsyre tilstede i Vædsken; man kan ogsaa raade Bod herpaa ved Tilsætning af eddikesurt Natron, men det er i Almindelighed ikke nødvendigt. Den bedste Maade til at prøve, om det rette Forhold er til Stede, er at opvarme lidt af Blandingen til Kogning i et Reagensglas; udskilles herved et krystallinsk Bundfald, der hurtigt sætter sig, i rigelig Mængde, er Forholdet det rette; fremkommer derimod et fyldigt Bundfald eller, hvad undertiden er Tilfældet, holder Vædsken sig klar, maa der tilsættes mere pyrophosphorsurt Natron. Det ved almindelig Temperatur udkrystalliserede Salt udvaskes med svagt eddikesyreholdigt Vand; vaskes med Vand alene, antager det en mere brunlig Farve paa Overfladen; dog synes Saltet atter ved Tørring i Luften at antage sin oprindelige Farve.

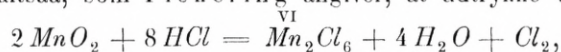
Det tørre Salt danner et rødt Krystalpulver, der meget let mister noget Krystalvand.

Det er ikke uden Interesse, at man til Fremstilling af dette Salt ogsaa kan anvende Manganoveriltehydrat, idet man behandler dette med concentreret Saltsyre ved almindelig Temperatur og anvender den derved dannede Opløsning umiddelbart efter, at den er fremstillet; man arbejder fuldstændig som ovenfor angivet.

Herved bekræftes Pickerings<sup>1)</sup> Angivelse, at der ved Indvirkning af conc. Saltsyre paa Manganoverilte dannes  $\text{Mn}_2\text{Cl}_6$  og ikke  $\text{MnCl}_4$ , idet man saaledes direkte af Opløs-

<sup>1)</sup> Journal of the chem. society, vol. 35, p. 654.

ningen kan fremstille et Mangantveiltesalt. Processen ved Indvirkning af Saltsyre paa Manganoverilte bliver altsaa, som Pickering angiver, at udtrykke ved



hvorefter ved Opvarmning  $Mn_2Cl_6$  spaltes i  $2MnCl_2$  og  $Cl_2$ .

Naar man behandler frisk tilberedt rent Manganoveriltehydrat med højest conc. Saltsyre, bemærker man ogsaa ved sædvanlig Temperatur en kraftig Chlorudvikling, ligesaa kraftig som naar man sætter Syre til et kulsyreholdigt Stof; dette stemmer ogsaa med ovennævnte Formel.

I Saltsyre opløses det pyrophosphorsure Mangantveilte-Natron let med mørk Farve og udvikler Chlor ved Opvarmning.

Salpetersyre sønderdeler det ved Kogning og efterlader Manganoveriltehydrat.

Conc. Svovlsyre opløser det ved Opvarmning med smuk violet Farve, og Opløsningen afsætter efterhaanden smukke, mørke Krystaller.

Henstilles det pyrophosphorsure Mangantveilte-Natron ved  $100^\circ$ , taber det efterhaanden en Del af sit Krystalvand; efter et Par Timers Henstand ved denne Temperatur tabte en Prøve af Saltet 15,0 Proc.; det saaledes tørrede Salt indtager Fugtighed under Vejningen.

Ligeledes taber Saltet Vand ved Henstand over Svovlsyre; 0,908 Gr. tabte paa denne Maade i 2 Døgn 0,115 Gr. eller 12,67 Proc.; Resten henstillet ved  $100^\circ$  i 20 Timer tabte derved yderligere 0,057 Gr.; altsaa ialt tabt 0,172 Gr. eller 18,94 Proc., hvilket nærmest svarer til et Tab af 7 Molekuler Vand, hvilket dog kun kræver 18,42 Proc.

Den ved  $100^\circ$  tørrede Rest blev behandlet paa Vandbad med concentreret Saltsyre og Opløsningen reduceret med Svovlsyrlingvand og inddampet til Tørhed; Inddampningen med concentreret Saltsyre blev gjentaget 3 Gange, hvorpaa Resten atter blev opløst i Saltsyre og fældet i Varmen med Ammoniak, hvorved dannes et krystallinsk Bundfald af phosphorsurt Manganforilte-Ammoniak; dette gav ved Glødning 0,379 Gr.  $Mn_2P_2O_7$  svarende til 16,15 Proc. Mangan.

Analysen gav iøvrigt følgende Resultat:

1) 0,723 Gr. blev kogt med fortyndet Salpetersyre i Bægerglas paa Asbestplade i 1 Time; det herved dannede Manganoveriltehydrat, hvilket altsaa indeholder Halvdelen af den i Saltet tilstedeværende Manganmængde, gav 0,080 Gr.  $Mn_3O_4$  svarende til 0,0577 Gr. Mangan; altsaa er hele Manganindholdet 0,1154 Gr., svarende til 15,96 Proc. Mangan.

2) 0,576 Gr. behandlet med Jodkalium og Saltsyre brugte 16,9 Cc.  $\frac{2}{10}$  normal svovlundersyrligt Natron svarende til 0,01352 Gr. virksomt Ilt eller 2,34 Proc.

3) 0,266 Gr. blev behandlet i Platinskaal med lidt Svovlsyrlingvand og concentreret Svovlsyre; derpaa blev inddampet til Tørhed; Resten blev opløst i Salpetersyre og atter inddampet til Tørhed, hvorpaa den blev opløst i concentreret Saltsyre og atter inddampet

til et ringe Rumfang; denne Behandling viste sig nødvendig for at omdanne al Pyrophosphorsyre til Orthophosphorsyre; derefter blev Opløsningen behandlet efter Molybdænmethoden og gav derved 0,1718 Gr.  $Mg_2P_2O_7$  svarende til 0,1099 Gr.  $P_2O_5$  eller 41,32 Proc.  $P_2O_5$ .

4) 0,5935 Gr. blev behandlet paa samme Maade, og den saltsure Opløsning blev behandlet med Ammoniak, hvorved alt Mangan udfældes som phosphorsurt Manganforilte-Ammoniak; af Filtratet herfra blev Phosphorsyren fjernet ved Jernchlorid, og derefter Natron bestemt som  $Na_2SO_4$  paa sædvanlig Maade; herved dannedes 0,1235 Gr.  $Na_2SO_4$  svarende til 6,74 Proc. *Na*.

	Beregnet	Fundet
$Mn_2$ . . . . .	16,08	15,96 16,18.
$P_2O_5$ . . . . .	41,52	41,32.
Virksom <i>O</i> . . . . .	2,34	2,34.
<i>Na</i> . . . . .	6,72	6,74.

Et Tilbageblik paa de i det foregaaende omtalte Salte viser os, at de fuldtud have Charakteren af Mangantveiltosalte svarende til analoge Jerntveilte-Forbindelser, og at der her ikke vil kunne være Tale om at opfatte dem som Dobbeltforbindelser af Manganoverilte- og Manganforiltesalte; den Methode, hvorefter det phosphorsure og arsensure Salt dannes, beror paa Iltning af Foriltesalt ved Salpetersyre, idet Anvendelsen af salpetersurt Manganforilte egentlig kun er en Modification af denne Fremgangsmaade, og der er al Rimelighed for, at man paa analog Maade vil kunne fremstille Mangantveiltosalte af flere andre Syrer<sup>1)</sup>; det er saaledes det samme Princip, hvorefter flere Jerntveiltosalte fremstilles, der her har fundet Anvendelse. Ligeledes dannes det pyrophosphorsure Mangantveilte-Natron paa en med det tilsvarende Jernsalt analog Maade; dog har det sidstnævnte en noget afvigende S sammensætning, medens de phosphorsure og arsensure Jerntveiltosalte kun afvige fra Mangansaltene i Henseende til Vandmængden.

Til samme Række Salte som de ovennævnte maa sikkert ogsaa Fremy's svovlsure Manganforilte-Manganoverilte henregnes og altsaa opfattes som  $Mn_2O_6(SO_2)_3 + H_2O_2(SO_2) + 8H_2O$ ; det dannes nemlig som tidligere bemærket ved Indvirkning af conc. Svovlsyre paa flere af de i det foregaaende nævnte Salte, og den Omstændighed, at det fremstilles af en Opløsning, der indeholder svovlsurt Manganoverilte ved Tilsætning af svovlsurt Manganforilte, behøver ikke at tale imod den her fremsatte Anskuelse; i saa Henseende have vi ogsaa en vis Analogi i Dannelsen af Kobberforchlor ved Indvirkning af metallisk Kobber paa en saltsur Opløsning af Kobbertvechlor.

<sup>1)</sup> cfr. Etard, Comptes rendus, 86, p. 1400.



Hvad Manganalun angaar, har det mærkeligt nok ikke været mig muligt at fremstille denne Forbindelse; allevegne, hvor jeg har troet at have den i Hænde, har det vist sig, at jeg havde med Fremy's Salt at gjøre; selv ved Opløsning af en afvejet Mængde  $Mn_2O_3$  i Flussyre og Tilsætning af den nøjagtige Mængde Fluorkalium, saaledes at der for hver  $Mn_2$  var  $2K$ , og Behandling af Opløsningen med conc. Svovlsyre, fik jeg af den derved dannede røde Opløsning, efter at Flussyren var uddrevet, ved Henstand over Svovlsyre kun surt svovlsurt Mangantveilt. Muligvis vil dog yderligere anstillede Forsøg føre til et andet Resultat.

## III.

Vi have i de foregaaende Afsnit oftere omtalt Manganets Tilbøjelighed til at optræde som tetravalent Enkeltatom overfor Ilt som Aarsagen til Mangantveiltets Spaltning ved Syrer i  $MnO_2$  og  $MnO$  og til Mangantveiltens relative Ubestandighed; denne Stræben efter at optræde som tetravalent Enkeltatom og efter at bevare denne Tilstand, naar den éngang er naaet, bemærke vi som bekjendt ved flere Lejligheder; dels finde vi i Naturen Pyrolusit som Pseudomorfoser efter Manganit, og dels er det en Kjendsgjerning, at det er forbundet med langt større Vanskelighed at fremstille  $Mn_3O_4$  ved Glødning af vandfrit Manganoverilte, end ved Glødning af Manganforilte eller dets Forbindelser med Kulsyre eller organiske Syrer. I det følgende skal jeg nu først gjøre Rede for nogle Glødningsforsøg med rent Manganoverilte og med Manganmellemilte for derefter at gaa over til at omtale nogle Fænomener, der staa i nær Forbindelse med det ovenomtalte og derved tillige beskrive et Par af de til Fremstillingen af eddikesurt Mangantveilte anvendte Iltet noget nærmere.

2,295 Gr. rent Manganoverilte blev glødet over en almindelig Bunsensk Lampe i aaben Porcellænsdigel i 56 Timer og derpaa over en kraftig Iserløhner Lampe i ca. 30 Timer; det aftog derved 0,172 Gr. og Resten vejede altsaa 2,123 Gr., medens den ved fuldstændig Omdannelse til  $Mn_2O_3$  kun skulde veje 2,084 Gr.; efter Glødning over Blæselampen i  $\frac{1}{4}$  Time aftog det yderligere, saaat Vægten nu var 2,078 Gr.; det var altsaa nu paa det nærmeste  $Mn_2O_3$ . Efter længere Tids Glødning for Blæselampen aftog Vægten, saaledes at den efter  $1\frac{1}{2}$  Times Forløb var 2,031 Gr.;  $Mn_3O_4$  vilde kræve 2,014 Gr.; Laaget blev nu lagt paa Diglen, og Glødningen gjentaget for Blæselampen i Skorsten, hvorved efter  $\frac{1}{4}$  Times Forløb Vægten aftog til 2,002 Gr.; vi ere altsaa nu passerede forbi  $Mn_3O_4$ ; yderligere Glødning i lukket Digel paa samme Maade bevirkede, at Vægten efter en Times Forløb aftog til 1,977; Stoffet havde nu en rødbrun Farve med iblandet grønt; det lykkedes ved yderligere Glødning at danne saa meget Manganforilte, at den pulveriserede Glødningsrest tilsidst kun indeholdt 0,93 Proc. virksom Ilt, medens  $Mn_3O_4$  indeholder 6,99 Proc. En Undersøgelse af Glødningsresten viste tydeligt, at Manganoverilte paa de hedeste Steder af Diglen nærmest Bunden og Siderne har været fuldstændigt reduceret til Manganforilte, da Glødningsresten paa disse Steder var ren grøn, medens den paa Overfladen stadigt var kanelbrun som Manganmellemilte.

Et med dette parallelt Forsøg blev udført i Platindigel, idet 1,759 Gr. rent Manganoverilte blev ophedet over en Bunsensk Lampe; efter 20 Timers Forløb vejede Resten

1,5935 Gr. og bestod nu af  $Mn_2O_3$ , der kræver 1,597 Gr.; i Mellemtiden, nemlig efter 5 Timers Glødning, havde Vægten været lavere, idet Resten da vejede 1,5855 Gr.; der maa altsaa atter have fundet en Iltabsorbtion Sted, formodentlig paa et Punkt, hvor Varmen har været ringere paa Grund af Vexlen i Gastrykket. Efter den omtalte Glødning i 20 Timer blev anvendt en kraftigere Lampe, og man bemærkede nu, at Vægten snart aftog, snart tiltog, saaledes at den efter ca. 75 Timer var 1,590 Gr.; vi ere saaledes ikke naaede langt forbi  $Mn_2O_3$ ; 2 Timers Glødning i lukket Digel bevirkede en Nædgang til 1,535 Gr., og Farven var nu rødbrun som  $Mn_3O_4$ ; tager man atter Laaget af Diglen og opheder den, bemærkes en Forøgelse af Vægten, saaledes at denne efter et Par Timers Forløb var 1,546; der har altsaa atter her fundet en Iltabsorbtion Sted, hvilket ogsaa tydeligt bemærkes, idet Glødningsrestens Overflade, der før var kanelbrun, nu har antaget en mørk Farve, navnlig i Midten af Diglen, hvor Stoffet ikke har været udsat for saa stærk Varme, og hvor derfor Manganmellemlitet kan være til Stede i den mindre cohærente Tilstand, hvori det formaar at ilte sig ved Opvarmning til nogle hundrede Grader.

Fortsættelse af Glødningen, tilsidst for Blæselampen, førte tilsidst til samme Resultat som det foranførte, at der fandt en delvis Afltning til Manganforilte Sted. Dette har allerede Pickering<sup>1)</sup> o. a. tidligere bemærket, men antager, som rimeligt, at det skyldes Platinets Porøsitet, hvorved reducerende Luftarter fra Flammen kunne faa Adgang til Stoffet. Geuther<sup>2)</sup> har iøvrigt reduceret Manganoverilte til Manganforilte ved Ophedning i et hvidglødende Jernrør, men ogsaa her kan maaske Metallets Porøsitet eller Kulstofholdighed have haft nogen Indflydelse.

Af det før omtalte Forsøg, der blev udført i Porcellænsdigel over en meget kraftig Blæselampe, synes det dog at fremgaa at selve Glødheden er tilstrækkelig til at fremkalde den fuldstændige Reduktion, da det neppe synes muligt at reducerende Luftarter her kunne faa Adgang.

Et Forsøg blev udført med Manganmellemlite,  $Mn_3O_4$ , ved Glødning i lukket Porcellænsdigel for Blæselampen i Skorsten. 1,171 Gr.  $Mn_3O_4$  vejede efter Glødning i 1½ Time 1,097 Gr. og efter yderligere ¾ Time 1,090 Gr.; fortsat Glødning gav en Rest, der kun indeholdt 1,13 Proc. virksom Ilt. Af dette Produkt blev 0,560 Gr. atter glødet i lukket Porcellænsdigel for Blæselampen i 1 Time og vejede derefter uforandret 0,560 Gr., men Overfladen af Massen var nu kanelbrun, medens den før Glødningen var graagrøn; da Vægten var den samme, maa altsaa det nederste Parti have afgivet noget Ilt, der atter er blevet optaget af det øverste Lag; heraf følger, at reducerende Luftarter næppe have kunnet have Adgang mellem Laaget og Diglen. Dette bekræftedes yderligere ved et Forsøg, hvor Glød-

<sup>1)</sup> Chem. news, 1881.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1865, 226.

ningen foretoges i en Roses Digel med tilkittet Laag og Porcellænsrør; Resultatet var ganske det samme, og her synes alle Muligheder for Adgang af reducerende Luftarter udelukkede.

Det fremgaar heraf, at Manganoverilte maa antages ved stærk Hvidgløde uden Luftens Adgang at afgive Halvdelen af sin Ilt og blive til Manganforilte; Geuthers Forsøg bekræftes altsaa herved. Ved høje Temperaturer bliver altsaa Manganforiltet det bestandigste Manganilte.

Det ovenfor berørte Forhold, at Manganmellemilte i en vis mindre cohærent Tilstand formaar at optage Ilt, gjenfinde vi hos det Manganmellemilte, der efter Moissans <sup>1)</sup> Angivelse dannes ved Reduktion af  $MnO_2$  i en Brintstrøm ved  $250^\circ$ ; jeg har gjentaget Moissans smukke Forsøg, idet jeg ophedede ren Manganoverilte i et U-formigt Rør, der var anbragt i et Bad af en smeltet Blanding af lige Molekuler Kalium- og Natriumnitrat først til  $230^\circ$  i 6 Timer; man bemærkede stadigt Udvikling af Vanddampe, naar man for Enden af Afledningsrøret anbragte et koldt Uhrglas; efter Moissans Angivelse skulde man ved denne Temperatur faa Mangantveilte; man bemærkede ogsaa paa et vist Punkt en betydelig Aftagen i Vanddampenes Mængde, men nogen fuldstændig Standsning fandt ikke Sted, idet Uhrglasset stadigt beslog sig med Dug; den sikreste Maade til at træffe det rette Punkt vil derfor være at kontrollere Vægttabet ved Vejning; ved det Forsøg, jeg udførte, viste det sig, at Produktet indeholdt 8,87 Proc. virksom Ilt, hvilket viser, at Grændsen var overskredet, idet  $Mn_2O_3$  kræver 10,1 Proc. Et andet Forsøg, hvor Temperaturen blev holdt lidt lavere end  $230^\circ$ , gav et Ilte, der indeholdt 11,4 Proc. virksom Ilt; altsaa var man ikke her naaet til  $Mn_2O_3$ . Fortsattes Opvarmningen paa samme Maade ved  $250^\circ$  fik man et Produkt, der indeholdt 7,3 Proc. virksom Ilt, og dette svarer altsaa meget nær til  $Mn_3O_4$ , der kræver 6,99 Proc. virksom Ilt.

Bringes lidt af dette Produkt i en Porcellænsdigel og opvarmes svagt over en Bunsensk Lampe, optager det, saaledes som Moissan angiver, Ilt og antager en mørkere Farve. 0,4915 Gr. af dette iltede Produkt brugte efter Behandling med Jodkalium og Saltsyre 50 Cc.  $\frac{2}{10}$  normal svovlundersyrigt Natron svarende til 8,13 Proc. virksom Ilt, altsaa 0,8 Proc. mere end i det anvendte Manganmellemilte.

De i det foregaaende omtalte Glødningsforsøg vise Resultater, der selvfølgelig ere i høj Grad afhængige af de Betingelser, hvorunder de anstilles, idet saavel de anvendte Digers Tykkelse og Rumfang som Lampernes Styrke faar en betydelig Indflydelse. Dog fremgaar det tydeligt deraf, at Manganet kun med stort Besvær kan bringes til fuldstændigt at gaa over fra den tetravalente til den divalente Form i sit Forhold overfor Ilt, medens det derimod søger ved given Lejlighed at gaa den omvendte Vej.

<sup>1)</sup> Ann. de chimie et de phys. [5] 21, p. 231 o. f.

Dette ses ogsaa, naar vi betragte det Manganmellemilte, der hyppigere er bleven anvendt ved nærværende Undersøgelser, og som fremstilles ved Tilsætning af frisk tilberedt Manganoveriltehydrat til en ammoniakalsk salmiakholdig Opløsning af Manganforechlor under Opvarmning, saaledes som Otto<sup>1)</sup> angiver. Jeg skal her meddele et Par udførligere Analyser af dette Stof end der foreligger fra tidligere Undersøgeres Haand.

### 1. Manganmellemiltehydrat fremstillet nøjagtigt efter Ottos Forskrift.

1) 0,826 Gr. lufttørret Manganmellemilte blev behandlet med fortyndet Salpetersyre i Bægerglas paa Asbestplade og opvarmet til Kogning i en Time; herved lades Manganoverilte uopløst; dette gav 0,2735 Gr.  $Mn_3O_4$  eller 33,11 Proc.

2) 0,941 Gr. gav ved Glødning i Platindigel et ensartet kanelbrunt  $Mn_3O_4$ , der vejede 0,894 Gr. svarende til 88,36 Proc.  $MnO$ .

3) 0,817 Gr. tabte ved  $100^\circ$  0,017 Gr. eller 2,07 Proc.

4) 1,285 Gr. tabte ved Tørring over Svovlsyre i 40 Timer 0,0225 Gr. svarende til 1,75 Proc.

5) 0,368 Gr. lufttørret Stof, behandlet med Jodkalium og Saltsyre, brugte 32,3 Cc.  $\frac{2}{10}$  normal svovlundersyrligt Natron svarende til 0,02584 Gr. virksom Ilt eller 7,02 Proc.

Uagtet sit Vandindhold indeholder altsaa Stoffet samme Mængde virksom Ilt som vandfrit  $Mn_3O_4$ ; det maa altsaa indeholde et Overskud af Manganoverilte.

Det lufttørrede Stof faar altsaa Sammensætningen:

3 $MnO$ . . . . .	88,36 Proc.
$O$ . . . . .	7,02 —
$xH_2O$ . . . . .	4,62 — (Differens).

6) 0,893 Gr. af det over Svovlsyre tørrede Ilte gav efter Kogning med Salpetersyre et Manganoveriltehydrat, der efter Glødning gav 0,297 Gr.  $Mn_3O_4$  eller 33,26 Proc.

7) 0,379 Gr. af samme over Svovlsyre tørrede Ilte brugte efter sædvanlig Behandling med Jodkalium og Saltsyre 34,1 Cc.  $\frac{2}{10}$  normal svovlundersyrligt Natron svarende til 7,19 Proc. virksom Ilt.

8) 0,5025 Gr. af det ved  $100^\circ$  tørrede Stof efterlod ved Behandling med fortyndet Salpetersyre et Manganoveriltehydrat, der ved Glødning gav 0,171 Gr.  $Mn_3O_4$  eller 34,03 Proc.

9) 0,305 Gr. af det ved  $100^\circ$  tørrede Stof brugte ved Titring med  $\frac{2}{10}$  normal svovlundersyrligt Natron 28,3 Cc. svarende til 7,42 Proc. virksom Ilt.

<sup>1)</sup> Liebigs Annaler, 93, 372.

Saafernt det Tab af 2,07 Proc., som det lufttørrede Ilte lider ved Tørring ved 100°, repræsenterede det fuldstændige Vandtab ved denne Temperatur, uden at der samtidigt foregik en Iltning af Stoffet, vilde dette kun kunne medføre en meget ringe Forskjel i Mængden af virksom Ilt i det lufttørrede og det ved 100° tørrede Stof, idet de 7,02 Dele der før fandtes paa 100 Dele nu skulde findes i 97,93 Dele, hvilket vilde give det Resultat, at det ved 100° tørrede Stof skulde indeholde 7,16 Proc. virksom Ilt; da der fandtes 7,42 Proc. er der altsaa allerede ved 100° foregaaet en Iltning; denne bliver ifølge J. Posts<sup>1)</sup> Undersøgelser langt betydeligere ved 250° til 300°, saaledes som vi ogsaa senere skulle se.

Otto angiver, at det her omtalte Manganmellemiltehydrat ikke angribes ved Kogning med en Salmiakopløsning, hvorfor han anvender denne Methode til at rense det for Manganforilte; ifølge Roses<sup>2)</sup> Angivelse angribes derimod det cohærente glødende Manganmellemilte af Salmiak; der synes her at være en ikke let forklarlig Uoverensstemmelse mellem de to Ilter, da det dog er overvejende sandsynligt, at det mindre cohærente Ilte maa være lettere angribeligt. At Roses Angivelse er rigtig viser følgende Forsøg:

1) 1,077 Gr. glødet  $Mn_3O_4$  blev opvarmet med en concentreret Salmiakopløsning paa Vandbad i 1 Time; Filtratet gav en meget tydelig Manganreaction med Svovlammonium; og Bundfaldet gav efter Glødning 1,056 Gr.  $Mn_3O_4$ , der var altsaa tabt 0,021 Gr. eller 1,95 Proc.

2) 1,249 Gr. behandlet paa samme Maade, men inddampet til Tørhed i 3 Timer, tabte 0,067 Gr., altsaa 5,44 Proc.

3) 1,409 Gr. behandlet med conc. Salmiakopløsning i 15 Timer i Porcellænsskaal overdækket med Tragt, saaledes at det fordampende Vand stadigt fortættes og flød tilbage, tabte 0,064 Gr. eller 4,0 Proc.; det synes af Forøgene 2 og 3 at fremgaa, at Salmiakken ved Inddampning til Tørhed ved 100° angriber Manganmellemilte langt stærkere; formentlig findes der allerede ved denne Temperatur en Dissociation Sted af Salmiakken i  $NH_3$  og  $HCl$ , naar et andet Stof er til Stede, hvormed Saltsyren kan forene sig.

Det synes mig herefter sandsynligt, at Ottos Manganmellemilte ogsaa maa angribes af en Salmiakopløsning, og jeg søger en Støtte for denne Anskuelse i den Omstændighed, at dette Ilte, naar det fremstilles paa den af Otto angivne Methode og koges med Chlorammonium, altid indeholder for meget virksom Ilt, hvilket altsaa kan hidrøre fra den Omstændighed, at Salmiakken har berøvet det noget Manganforilte. Til nærmere Undersøgelse af dette Forhold saavel som for at prøve, hvorvidt Sammensætningen af dette Ilte var nogenlunde constant, fremstillede jeg en ny Portion deraf, anvendte rigeligt Overskud af Manganforilte og kogte en enkelt Gang med Salmiak, men undlod den gjentagne Kogning hermed

<sup>1)</sup> Verh. zur Beförderung d. Gewerbeff. in Preussen, 58, p. 468, og Gmelin-Kaut: Handbuch der Chemie, II, p. 442.

<sup>2)</sup> Handbuch der anal. Chemie, 1867, Bd. I, p. 235.

og tørrede efter omhyggelig Udvaskning Stoffet ved almindelig Temperatur. Dette Produkt, der havde en særdeles smuk kanelbrun Farve, blev underkastet følgende Analyse:

**2. Manganmellemilte fremstillet efter Ottos Methode med Udeladelse af den gjentagne Kogning med Salmiakopløsning.**

1) 1,2755 Gr. gav efter Glødning 1,217 Gr.  $Mn_3O_4$  svarende til 88,74 Proc.  $MnO$ .

2) 0,567 Gr. gav ved Glødning i en tør Iltstrøm 0,559 Gr. Mangantveilte, der ved Titring viste sig at indeholde 0,0252 Gr. virksom Ilt (9,96 Proc.) og altsaa svarer til 88,76 Proc.  $MnO$  i det anvendte Manganmellemilte, hvilket stemmer med Glødningsbestemmelsen som Manganmellemilte.

3) 0,559 Gr. afgav ved Glødning i en tør Luftstrøm 0,0245 Gr. Vand, der absorberedes i Winklers Absorptionsrør; dette giver 4,38 Proc.  $H_2O$ .

4) 0,588 Gr. brugte efter Behandling med Jodkalium og Saltsyre 50 Cc.  $\frac{2}{10}$  normal svovlundersyrigt Natron, hvilket svarer til 6,80 Proc. virksom Ilt.

Resultatet er altsaa, at det lufttørrede Ilte har Sammensætningen:

3 $MnO$ . . . . .	88,76 Proc.	
O . . . . .	6,80 —	
$x H_2O$ . . . . .	4,38 —	(direkte).
	99,94 Proc.	

Dette Produkt indeholder altsaa en mindre Mængde virksom Ilt end det føromtalte og nærmer sig meget til rent Manganmellemilte; de 95,54 Dele vandfrit Ilte, der findes deri, indeholde 6,80 Proc. virksom Ilt, hvilket vilde give 7,1 Dele paa 100, medens rent  $Mn_3O_4$  kræver 6,99 Proc.; Forskjellen er altsaa ringe.

Dette Ilte blev nu prøvet overfor en concentreret Salmiakopløsning, idet det blev opvarmet dermed paa Vandbad; det viste sig herved, at der efter en Times Forløb kunde paavises kjendelige Mængder Mangan i Filtratet fra det uopløste ved Hjælp af Svovlammium, og den uopløste Rest afgav efter Udvaskning atter Manganforilte til en Salmiakopløsning. Dette Manganmellemilte angribes altsaa af Salmiak, men som rimeligt er findes der snart en Grændse, hvor denne Virkning maa ophøre; dette følger ligefrem af Dannelsesmaaden for Iltet, thi det er netop fremstillet ved Indvirkning af Manganoveriltehydrat paa Manganforilte i ammoniakalsk salmiakholdig Opløsning, altsaa maa der ved Salmiakens Indvirkning paa det dannede Ilte snart indtræde et Punkt, hvor Betingelserne for dets Dannelse atter er tilstede, idet der er gaaet Manganforilte i Opløsning, frigjort lidt Ammoniak og dannet noget Manganoveriltehydrat. Heri have vi sandsynligvis Aarsagen til, at Ottos

Manganmellemilte indeholder lidt Overskud af virksom Ilt, da det er behandlet med Salmiakopløsning indtil Produktet ikke afgav mere Manganforilte til denne.

Roses Angivelse gjælder altsaa saavel for det glødede som for det vandholdige Manganmellemilte; begge angribes af Salmiak, dog er det sandsynligt, at der herved dannes Manganoverilte og ikke Mangantveilte, som Rose anfører, da det sidstnævnte ogsaa angribes af en Salmiakopløsning.

Henstilles det paa ovennævnte Maade fremstillede Manganmellemiltehydrat, hvis Sammensætning er angivet ved den sidstanførte Analyse, i en Platindigel i Sandbad ved  $300^{\circ}$ — $330^{\circ}$  optager det en betydelig Mængde Ilt; 1,0582 Gr., der henstod paa denne Maade i ca. 12 Dage, havde efter denne Tids Forløb antaget en næsten sort Farve og vejede derefter 1,0826 Gr.; 0,372 Gr. af dette sorte Ilte brugte efter sædvanlig Behandling med Jodkalium og Saltsyre 51,6 Cc.  $\frac{2}{10}$  normal svovlundersyrigt Natron, svarende til 11,09 Proc. virksom Ilt; denne Iltmængde svarer til et Indhold af 60,34 Proc. Manganoverilte; Iltningen er altsaa skredet noget forbi  $Mn_2O_3$  og paa Vej til  $MnO_2$ , hvilket Maal selvfølgelig vilde være uopnaaeligt, da ren Manganoverilte begynder at afgive sin Ilt ved  $210^{\circ}$ . J. Post<sup>1)</sup> har bragt Ottos Manganmellemiltehydrat til at optage saa meget Ilt ved  $300^{\circ}$ , at det derefter indeholdt 56,95 Proc.  $MnO_2$ ; dette stemmer altsaa meget vel med ovenanførte Forsøg, hvor den anvendte Temperatur var noget højere og Absorptionen maaske derfor noget stærkere.

Den Egenskab at ilte sig højere tilkommer saaledes i høj Grad Manganmellemiltehydrat, men ogsaa med den naturlige Manganit  $Mn_2O_3 \cdot O_2H_2$  lader det sig ved Forsøg vise, at den under visse Omstændigheder optager Ilt, ligesom vi i Naturen finde Pyrolusitkrystaller som Pseudomorphoser efter Manganit. Jeg henstillede fintpulveriseret Manganit paa et Uhrglas i et Kobbetørreskab ved  $100^{\circ}$ , under daglig Befugning med destilleret Vand, i 4 Uger; det viste sig derefter, at Stoffet, der oprindeligt indeholdt 9,18 Proc. virksom Ilt, nu indeholdt 9,73 Proc.; under Processen var Pulveret stærkt sammensintret og havde antaget en mørkere Farve. Under den forenede Indvirkning af Fugtighed og Varme var altsaa Manganitten begyndt sin Omdannelse til Pyrolusit.

Det følger ogsaa af, hvad her er fremført, at man ved Fremstilling af Manganilter, der ere lavere end  $MnO_2$ , ad den vaade Vej, aldrig maa tørre det fugtige Ilte ved  $100^{\circ}$  men altid først maa anvende Lufttørring, da man i modsat Tilfælde altid faar en noget for høj Iltmængde. Pickering har allerede tidligere bemærket dette, men ikke forfulgt Spørgsmaalet videre.

Jeg er nu naaet til Slutningen af dette Afsnit af mine Undersøgelser, der væsentlig have omfattet Manganets Forhold til Jerngruppens Metaller og dets Tilbøjelighed til at op-

<sup>1)</sup> Se foran.



træde tetravalent overfor Ht; Fortsættelsen af nærværende Arbejde vil nærmest omfatte Manganeets Stilling til Platingruppen, til hvilket Spørgsmaal Nicklès<sup>1)</sup> Undersøgelser har givet et væsentlig Bidrag.

Nærværende Arbejde er udført i den polytekniske Lærestalts kemiske Laboratorium, og jeg bringer herved dettes Bestyrer, Hr. Lektor, Dr. phil. S. M. Jørgensen en hjertelig Tak for den Beredvillighed, hvormed han har stillet alt til min Raadighed, hvad der krævedes til Arbejdets Udførelse.

---

<sup>1)</sup> Comptes rendus, 65, p. 107.

Kjøbenhavn, d. 7de Marts 1883.

---