

Om Dannelsen af Manganiforbindelser.

Af

Odin T. Christensen.

(Meddelt i Mødet den 7de Februar 1896.)

I en tidligere Afhandling¹⁾ «Bidrag til Kundskaben om Manganets Ilter», 1883, har jeg søgt at godtgøre, at der mellem Ferri- og Manganiforbindelserne findes saa store Analogier, at der ikke kan være nogen Grund til at tillægge de sidstnævnte Forbindelser nogen fra Ferriforbindelserne forskellig Konstitution, og at Fremy's²⁾ Opfattelse af Manganisaltene som Dobbeltalte af tetravalent og divalent Mangan α : af Manganoverilte og Manganforilte ikke behøver at opretholdes. Yderligere Støtte for den førstnævnte Anskuelse bragte jeg i en senere Afhandling³⁾, i hvilken jeg beskrev en Række Mangani-Dobbeltfluorider, af hvilke flere svarede til bekendte Dobbeltfluorider af Jærn, Krom og Aluminium, ligesom jeg⁴⁾ ogsaa ved Fremstillingen af Manganicyankalium af nogle af de af mig fremstillede Manganisalte havde bragt et yderligere Bevis for den nævnte Analogi.

Franke har senere taget Ordet for en Anskuelse, som nærmede sig til Fremy's, idet han f. Ex. opfattede Mangani-sulfat som «mangansvovlsurt Manganforilte», $Mn(SO_4)_2MnSO_4$,

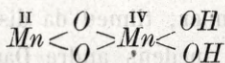
¹⁾ Vidensk. Selsk. Skrifter 6. Række, 2. Bd. S. 131.

²⁾ Comptes rendus, 82, 475 og 1231.

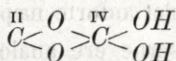
³⁾ Bidrag til Manganets og Fluorets Kemi, København 1886.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chemie [2], 31, 163 ff.

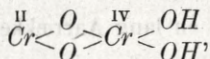
og overførte denne Betragtningssmaaede paa Konstitutionen af de af mig fremstillede Dobbeltfluorider saa vel som paa Manganihydroxyd, $MnO \cdot OH$, hvilket Hydroxyd han skrev



En saadan Betragtningssmaaede maatte imidlertid faa til Følge, at den samme Konstitution maatte tillægges de dermed analoge Forbindelser af beslægtede Grundstoffer. Franke¹⁾ har endogsaa overført den paa Manganihydroxyd anvendte Konstitutionsformel paa Oxalsyren, som han, paa Grund af dens Spaltning ved konc. Svovlsyre i Kulilte og Kulsyre, skriver

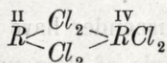


og opfatter som «surt kulsurt Kulilte» afledet af Orthokulsyren $C(OH)_4$ ved Erstatning af to Brintatomer med divalent Kulstof, ligesom han slutteligt anvender samme Betragtning overfor det til Kromjærnsten svarende Kromihydroxyd, $Cr_2O_3 \cdot H_2O$, som han skriver

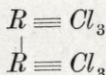


uagtet der dog her ikke er Tale om, at Forbindelsen ved Syrer kan spaltes i en Kromoforbindelse og et Ilte CrO_2 .

Franke er i det væsentlige enig med mig i Analogien mellem Ferri-, Mangani- og Kromiforbindelser, kun at han mener det rigtigt at tillægge alle disse Forbindelser en anden Konstitution end den almindeligt antagne, som der ikke synes mig nogen særlig Grund til at forlade. Frankes Opfattelse vilde f.Ex. for Kloridernes Vedkommende føre til Formlen



i Stedet for den tidligere antagne Formel



¹⁾ Chemische Abhandlungen I, S. 19 ff., Leipzig 1889.

Det er jo imidlertid bekendt, at senere Damptæthedsbestemmelser for nogle af disse Klorider have vist, at Molekultallet svarer til RCl_3 . Der er saaledes af denne Grund næppe Anledning til at antage Frankes Formler, tilmed da disse kun kunne udledes af enkelte Reaktionen, medens andre Dannelsesmaader og Reaktionen for vedkommende Stoffer føre til den almindeligt antagne Konstitution, saaledes navnlig for Oxalsyrens Vedkommende, hvor Franke dog vil svække de Beviser, som forskellige syntetiske Dannelsesmaader for Oxalysyren yde for den almindelige Formel, ved at antage Indtrædelsen af molekulære Omlejninger.

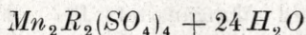
Der er altsaa efter det anførte næppe mere nogen Uenighed om, at Manganiforbindelserne ere analoge med tilsvarende Forbindelser af andre Jærnmetaller, og der synes mig, som anført, heller ikke tilstrækkelig Grund til at fravige de tidligere Anskuelser om disse Metalforbindelsers Konstitution.

Trods alle hidtil paaviste Analogier mellem Ferri- og Manganiforbindelser er der dog det mærkelige at anføre, at netop den Forbindelse, som i en lang Aarrække har været anført som et temmeligt slaaende Bevis for de nævnte Forbindelsers Analogi, nemlig Manganalun med 24 Mol. Vand, ikke synes at kunne fremstilles paa nogen af de tidligere angivne Maader; det er ikke hidtil lykkedes hverken Franke¹⁾ eller mig ved Anvendelse af forskellige Fremgangsmaader at fremstille denne Alun.

Da jeg har udført talrige Forsøg paa Fremstillingen af vandholdig Manganalun, og da disse Forsøg, om de end for Hovedformaalets Vedkommende hidtil have bragt et negativt Resultat, dog i andre Henseender have Interesse, skal jeg i det følgende Afsnit omtale nogle af dem nærmere, idet jeg forudskikker nogle Bemærkninger om de tidligere Angivelser vedrørende Manganalun.

¹⁾ Chemische Abhandlungen, I, S. 33, 1889.

Forsøg paa Fremstilling af vandholdig Manganalun,



Ifølge en Angivelse af Mitscherlich¹⁾ skal Kalium-Manganalun kunne fremstilles ved Inddampning af en Blanding af Manganisulfat i svovlsur Opløsning med en mættet Opløsning af Kaliumsulfat, saaledes at det sidstnævnte Salt er til Stede i Underskud. Inddampningen skal foregaa ved svag Varme til Sirupstykkelse, hvorefter Blandingen henstilles til langsom Afkøling; herved skal da udkrystallisere Manganalun i mørke, violette Regulæroktaedre. En noget lignende Forskrift angives til Fremstilling af Ammonium-Manganalun, der beskrives som mørkerøde, regelmæssige Oktaedre, der kun krystallisere af meget sur Opløsning.

Det kan dog drages i Tvivl, hvorvidt de af Mitscherlich beskrevne Aluner nogensinde have været fuldstændigt kvantitativt analyserede; at dette næppe har været Tilfældet, synes at fremgaa af flere Omstændigheder. Saaledes finder man i Gmelins Handbuch der Chemie, 1844, Bd. 2 S. 660 og 665 de nævnte Aluners procentiske Sammensætning angivet, ikke som sædvanlig baade efter theoretisk Beregning og efter Analyse, men kun med den udtrykkelige Bemærkning: «Beregning efter Mitscherlich» og der anføres intet om den praktiske Analyses Resultat. I Berzelius' Lehrbuch der Chemie, 3te Aufl. 1835, Bd. 4, S. 387 beskrives Kalium-Manganalun efter Mitscherlichs Angivelse; Formlen anføres uden Angivelse af Vandmængden, og med Hensyn til Analogien mellem denne Forbindelse og Alun bemærkes følgende: «Med Hensyn til Sammensætning er det (Saltet) analogt med Alun paa den Maade, at der opstaar Alun, naar Man-

¹⁾ Se Mitscherlich, Lehrbuch, Bd. 2, 2te Abth. 1840, S. 7 nederst og S. 8 øverst; Berzelius, Lehrbuch d. Chemie 1835, 3te Ausg. Bd. 4, S. 387, Gmelin, Handbuch der Chemie, 1844, Bd. 2, S. 660 og 665. Hvor Mitscherlich første Gang har gjort Meddelelse om Manganalun, har jeg hidtil ikke kunnet finde med Sikkerhed; Angivelser af ham om disse Aluner findes i Annales de chimie, T. 19, S. 382, Anm. og i Monatsberichte d. Berl. Academie 1836, S. 22.

ganet ombyttes med den Mængde Aluminium, der fordres til at danne Lerjord med (Mangan)iltets Ilt». I Stedet for kort og godt at anføre, at Saltet krystalliserer med 24 Mol. Vand, er der altsaa anvendt en temmelig udførlig Omskrivning, der ogsaa synes at tyde paa, at der ikke har foreligget nogen fuldstændig kvantitativ Analyse af den omtalte Alun. Maaske kan den nævnte Udtryksmaade tyde paa, at det Salt, som Mitscherlich har haft i Hænde, ved Behandling med Lerjordhydrat og Vand, har givet Manganihydroxyd og en Opløsning, der efter Filtre-ring og Inddampning afsætter Krystaller af Alun; men dette vil ogsaa være Tilfældet, hvis det udskilte Salt har bestaaet af vandfrit Kalium-Manganisulfat eller af en Blanding af surt Manganisulfat og Kaliumsulfat; det beviser altsaa ikke, at det fremstillede Salt har været den egentlige Alun med 24. Mol Vand.

Det vilde endvidere være i høj Grad paafaldende, om der af en Vædske, der saaledes som den Opløsning, af hvilken Mitscherlichs Kalium-Manganalun er udkrystalliseret, indeholder fri Svovlsyre og er inddampet til Sirupstykkelse, skulde udkrystallisere en Forbindelse med 24 Mol. Vand; thi den frie Svovlsyre maa ved Inddampningen være bleven koncentreret, og da det er en Kendsgerning, at Manganisaltene kun kunne existere i Opløsning, naar der er forholdsvis megen fri Syre til Stede, maa der efter Inddampningen have været en ikke ringe Mængde temmelig stærk Svovlsyre i den til tynd Sirupstykkelse ind-dampede Opløsning. Da nu almindelig Alun ikke udkrystalliserer med 24 Mol. Vand, naar den er opløst i Svovlsyre paa over 50 Procent, før Opløsningen har tilsuget tilstrækkeligt Vand af Luften, medens den ganske vist kan udkrystallisere i sædvanlig Form, naar man opløser dem i en Blanding af 1 Del Svovlsyre og 2 Dele Vand, synes der mig ringe Sandsynlighed for, at Manganalun skulde udkrystallisere af den sirupstykke Opløsning, der sikkert har indeholdt en temmelig stærk Svovlsyre.

Endelig er der et Moment, som jeg ikke vil undlade at fremdrage, og som yderligere kunde tyde paa, at Manganalun

ikke har stor Tilbøjelighed til at dannes under sædvanlige Betingelser; det er bekendt, at næsten alle Jærnmalm og alle i Handelen gaaende Jærnsalte, endogsaa Jærnklorid, indeholde Mangan; dog er dette ikke Tilfældet med Ammonium-Jernalun¹⁾; hvis Mangan havde nogen Tilbøjelighed til at danne Aluner, skulde det være mærkeligt, om netop Jernalun skulde være det Salt, der var lettest at faa manganfrit.

Det forekommer mig derfor, efter hvad jeg har anført, at være sandsynligst, at den til Alun med 24 Mol. Vand svarende Manganforbindelse ikke hidtil har været fremstillet, og at Mitscherlichs Kalium-Manganisulfat altsaa paa en Maade har faaet samme Skæbne som hans Kalium-Manganosulfat, om hvilket Marignac²⁾ viste, at det ikke, som de sædvanlige Dobbeltulfater af Magniumgruppen, kunde faas med 6 Mol. Vand, som af Mitscherlich angivet, men kun indeholder 4 Mol. Krystalvand. Ogsaa hos Alunen er det jo Mængden af Krystalvand, der gør Udslaget; vandfri Kalium-Manganalun³⁾ og et Kalium-Manganiseleniat med 2 Mol. Vand er fremstillet af Franke, vandfri Ammonium-Manganalun af Lepierre⁴⁾; men en virkelig Alun skal indeholde 24 Mol. Vand. v. Gerichten⁵⁾ angiver ganske vist at have fremstillet en Alun af Manganisulfat og Kaliumseleniat, men han giver ingen nærmere Oplysninger om Fremstillingsmaaden, saa at der formodentlig maa foreligge en Mistydning af det vundne Produkts Sammensætning.

Jeg skal nu gaa over til at anføre nogle af de forskellige Forsøg, som jeg har udført, for at fremstille Manganalun, og hvorved det i hvert Fald er lykkedes at tilvejebringe meget stærke Opløsninger af Manganisulfat, der kunne være tjenlige til andre Formaal.

¹⁾ Volhard, Liebigs Annaler. Bd. 198, S. 318.

²⁾ Annales des mines. T. IX, S. 15, 1856.

³⁾ Journal. f. prakt. Chemie. 2. Række Bd. 36, S. 461, 1887, Chemische Abhandlungen 1889 I, S. 40.

⁴⁾ Comptes rendus, T. 120, S. 925, 1895.

⁵⁾ Liebigs Annaler Bd. 168, S. 225.

Allerede i 1883 har jeg i min ovenfor anførte Afhandling omtalt¹⁾, at der ved Opløsning af en nøjagtig afvejet Mængde Mangantveilt, Mn_2O_3 , i Flussyre, Tilsætning af den nøjagtige Mængde Fluorkalium, $2KF$, samt Behandling af Opløsningen med stærk Svovlsyre indtil Flussyren var uddrevet, ved Henstand af den dannede røde Opløsning kun udkrystalliserede surt Manganisulfat, uagtet Opløsningen indeholdt Mangan og Kalium nøjagtigt i de Forhold, hvori de findes i Manganalun.

Senere har Franke²⁾ forsøgt at fremstille Manganalun ved Tilsætning af Kaliumpermanganat til fortyndet Svovlsyre, hvori der var opløst en større Mængde Kaliumsulfat; af den dannede brune Opløsning udskilte den største Del Mangan sig ved Opvarmning som Brunstenhydrat, og Blandingen gav ved Inddampning (hvorved den stærke Svovlsyre tilsidst omdannede Brunstenhydratet til Manganisulfat) og paafølgende Afkøling vandfrit Kaliumsulfat, hvorfor Franke betvivler Existensen af Manganalun med 24 Mol. Vand.

Idet jeg gjorde Forsøg paa Fremstilling saa vel af Ammonium- som af Kalium-Manganalun var det mig om at gøre at tilvejebringe stærke Opløsninger af Manganisulfat enten i ren og ublandet Tilstand, saaledes at Alkalimetallets Sulfat senere blev tilsat, eller ved en Iltningsmethode, hvorved det sidstnævnte Sulfat blev dannet samtidigt med Iltningen.

Til Fremstillingen af en sur Opløsning af Manganisulfat benyttede jeg i Begyndelsen den af Carius³⁾ angivne Methode; det ved denne Fremgangsmaade dannede grønne Sulfat blev udrørt med stærk Svovlsyre; ved forsigtig Tilsætning af Vand under stadig Omrøring og samtidig Afkøling af Blandingen faar man en mørkerød Opløsning af surt Manganisulfat, der meget vel lader sig benytte til videre Forsøg; tilsætter man til denne Opløsning noget Kaliumsulfat i Underskud, og inddampes derpaa

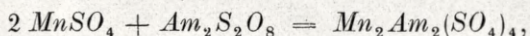
¹⁾ Vidensk. Selsk. Skrifter; 6te Række Bd. 2, S. 155.

²⁾ Chemische Abhandlungen, 1889 I. S. 33.

³⁾ Liebigs Annalen der Chemie, 98, S. 53, 1856.

den røde Opløsning i et Tørreskab ved 130—150°, udskiller der sig ved Afkøling et krystallinsk Bundfald, der dog ikke bestaar af violette Oktaedre, men af mere eller mindre mørke, i gennemfaldende Lys (under Mikroskopet) brune Tavler; den væsentligste Del af det udskilte Produkt bestaar af Fremy's sure Manganisulfat, men det indeholder dog ofte Kaliumsulfat.

Da det kunde ventes, at Ammoniumhypersulfat, $Am_2S_2O_8$, vilde kunde ilte en svovlsur Opløsning af Manganosulfat efter følgende Ligning:



hvorved altsaa netop skulde opstaa Ammonium-Manganalun i svovlsur Opløsning, forsøgte jeg, om en Fremstilling af den sidstnævnte Forbindelse skulde lykkes ad denne Vej. Det viser sig nu ogsaa, at man under passende Betingelser kan ilte Manganosulfat med Ammoniumhypersulfat, om end Iltningen forløber noget langsomt.

Mætter man en Blanding af 1 Del konc. Svovlsyre og 2 Dele Vand med krystalliseret Manganosulfat, idet man ryster en Blanding af det pulveriserede Salt og den fortyndede Syre i nogen Tid ved almindelig Temperatur, og tilsætter man derpaa efter Opvarmning til c. 40° en ved 40—50° tilberedt mættet Opløsning af Ammoniumhypersulfat i Svovlsyre (Syrens Styrke 1:2), vil den tilvejebragte Blanding ved rolig Henstand blive rød og efter 1—2 Dages Forløb have antaget en mørkerød Farve. Ved Henstand og Inddampning under en Glasklokke, over brændt Kalk udskiller der sig en mørk Krystalskørpe, men det dannede Produkt indeholder saavel surt Manganisulfat som Ammoniumsulfat og ofte Manganosulfat.

Den sidstnævnte Methode, der altsaa ikke lader sig anvende til Fremstilling af Ammonium-Manganalun, lader sig med Lethed anvende til hurtigt at fremstille den tilsvarende Jernalun: $2 FeSO_4 + Am_2S_2O_8 = Fe_2Am_2(SO_4)_4$.

Ammonium-Jernalun, $Fe_2Am_2(SO_4)_4 \cdot 24 H_2O$, faas ved Opløsning af 111 Gram ($\frac{2}{5}$ Grammolekul) ren, trubleret Jærnitriol i 300 Cc. varmt Vand; Opløsningen afkøles til ca. 40° (eller til almindelig Temperatur), og der tilsættes en Opløsning af 50 Gram (noget over $\frac{1}{5}$ Mol.) venalt Ammoniumhypersulfat i 200 Gram koldt Vand. Idet Vædskerne blandes, indtræder der strax stærk Varmeudvikling, og Opløsningen bliver brungul. Efter nogen Inddampning ved 70° eller ved Henstand og frivillig Fordampning af Opløsningen faar man rigelige Mængder Jernalun.

Særdeles stærke Opløsninger af Mangansulfat i Svovlsyre kunne faas ved Elektrolyse. Forsøger man at fremstille Manganalun analogt med den af Marshall fremstillede Koboltalun, idet man anbringer en Opløsning af Manganosulfat og Ammoniumsulfat eller Ammoniumhypersulfat i 33—40 Proc.-holdig Svovlsyre (s. n.) i en større Platinskaal, der benyttes som Anode for et Batteri paa 3—4 Bunsenske Elementer, medens der i Opløsningen er anbragt en porøs Lercylinder med fortyndet Svovlsyre, hvori Kathoden findes, og Platinskaalen holdes afkølet med Is, faar man i Løbet af faa Timer en meget mørk, rødviolet Opløsning. Ere de anvendte Mængder 25 Gram krySTALLISERET Mangansulfat i 100 Cc. Vand, hvortil sættes 100 Cc. Svovlsyre af Styrke 2 : 1, og heri opløses 13 Gram Ammoniumhypersulfat, da vil den ved Elektrolysen dannede mørke Opløsning, som undertiden ved fortsat Elektrolyse afsætter et sort Bundfald, sandsynligvis af Fremy's svovlsure Manganoverilte, ved forsigtig Inddampning ikke give Manganalun, men sexsidede Tavler, der naar de ligge lagvis eller ere tykke, næsten ere sorte, men ellers brune. Produktet indeholder væsentligst surt Mangansulfat.

For at tilvejebringe en Opløsning, der nøjagtigt indeholdt Mangan og Ammonium i samme Forhold som Manganalun blev

der afvejet en nøjagtig Mængde Kobolt-Ammoniumalun, som var fremstillet efter Marshall's Methode¹⁾; efter Opløsning i den nødvendige Mængde ca. 40 Proc.-holdige Svovlsyre blev der tilsat nøjagtig saa meget Manganosulfat som efter Ligningen



svarede til den afvejede Mængde Koboltalun; Manganosulfatet var i Forvejen opløst i ca. 40 Proc.-holdig Svovlsyre. Ved Blanding af Opløsningerne viste det sig, at der strax indtraadte Reaktion i den ved Ligningen angivne Retning; Blandingen antog øjeblikkeligt den mørke rødviolette Farve, der er ejendommelig for Opløsninger af Manganisaltes i Svovlsyre, men hverken ved forsigtig Afdampning eller ved stærk Afkøling til lav Temperatur udkrystalliserede der Manganalun af Opløsningen.

Særligt synes følgende Forsøg at tale mod Sandsynligheden af at Manganalun lader sig fremstille efter de hidtil anvendte Metoder:

Det er bekendt, at Lepierre²⁾ har fremstillet Ammonium-Manganisulfat, $Mn_2Am_2(SO_4)_4$, eller vandfrit Manganalun. Udrører man dette Salt, fremstillet efter Lepierres Methode, med konc. Svovlsyre, og tilsætter man derpaa forsigtigt og lidt efter lidt Vand under Omrøring, indtil der er dannet en rød-violet Opløsning, vil denne, der paa Grund af Svovlsyrens Forfynding er bleven varm, ved Henstand til næste Dag afsætte et krystallinsk Bundfald, der maatte ventes at være Manganalun. Det viste sig imidlertid ved de Forsøg, jeg udførte, at Produktet efter Vadsugning med lidt 33 Proc.-holdig Svovlsyre og Tørring paa porøse Lerplader ikke udviklede Ammoniak ved Kogning med Natronlud. Dobbelsaltet var altsaa spaltet ved Omkrystallisationen, og det udskilte Produkt var surt Manganisulfat og ikke Manganalun.

Efter hvad jeg i det foregaaende har anført, kunde det

¹⁾ Journ. chem. society, Bd. 59, 760 ff. 1891.

²⁾ l. c.

synes uforstaaeligt, hvorledes Mitscherlich har kunnet beskrive Kalium- og Ammonium-Manganalun, hvis disse Aluner ikke kunne faas paa den af ham anførte Maade. Jeg skal i den Anledning bemærke, at man, naar man har arbejdet i længere Tid paa det ovenfor omhandlede Spørgsmaal, bedre forstaar, at en Fejltagelse muligen har kunnet finde Sted. Det er ikke indtruffet saa sjældent, at jeg ved Forsøgene har faaet Produkter, der under Mikroskopet ved svag Forstørrelse syntes at indeholde en ikke ringe Mængde mørke, violette Oktaedre; ved nærmere Undersøgelse har det imidlertid hidtil stadigt vist sig, at disse formentlig violette Oktaedre bestode af større Mængder sexsidede Tavler, der vare lejrede over hinanden, og at disse Tavler i tyndere Lag og enkeltvis havde en brun Farve. Hvis der nu, som ovenfor formodet, ikke af Mitscherlich er foretaget nogen fuldstændig Analyse af Produktet, forstaar man lettere, at han paa Grund af Saltets Dannelsesmaade og Udseende har anset det for en Alun med 24 Mol. Vand. Jeg har undertiden truffet Krystaller, der aldeles skuffende lignede violette Oktaedre, men deres Antal har været saa ringe i Forhold til Produktets Mængde, at jeg ikke har kunnet skille dem fra dette, og det er vel ogsaa sandsynligt, at de trods deres oktaederlignende Udseende alligevel have været af samme Beskaffenhed som de ovenfor omtalte Krystalgrupper.

Det tør vel altsaa anses for sikkert, at der for Tiden ikke findes nogen Methode, ved hvilken man med Sikkerhed kan fremstille Manganalun med 24 Mol. Vand, og at denne Forbindelse næppe nogensinde har været isoleret, i hvert Fald ikke i ublandet Tilstand. Imidlertid er der jo Mulighed for, at det senere kan lykkes at fremstille Manganets Aluner ad andre Veje eller ved Modifikationer i de hidtil prøvede Metoder, hvad jeg ogsaa agter at forsøge. Marshall's¹⁾ smukke Fremstilling af Koboltalun og Piccini's²⁾

¹⁾ Journ. chem. society. Bd. 59, S. 760 ff. 1891.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie. Bd. 11, S. 106, 1896.

elegante Fremstilling af Vanadinalun give i den Henseende godt Haab, om end den store Tilbøjelighed hos Manganet til at dannet surt Manganisulfat forringer Udsigterne noget.

Metoder til Fremstilling af Manganisalte.

Ved Fremstillingen af Manganisalte er man tidligere som oftest gaaet ud fra de højere Manganilter, saa vel fra Kalium-hypermanganat som fra Brunsten, samt undertiden fra Mangan-tveilte, Mn_2O_3 , eller fra Manganmellemilte, Mn_3O_4 . Kun i enkelte Tilfælde benyttede man Manganosalt som Udgangspunkt, saaledes som Etard¹⁾ f. Ex. har benyttet Manganosulfat til Fremstilling af Aluminium-Manganisulfat, og jeg selv har anvendt Manganonitrat til Fremstilling af Manganifosfat og -arsenat²⁾. Iltningen af Manganosaltet fandt i disse Tilfælde Sted ved Indvirkning af Salpetersyre i koncentrerede Opløsninger, der indeholdt forholdsvis lidt Vand, idet denne Syre enten, som i første Tilfælde, blev anvendt i fri Tilstand eller, som i sidste Tilfælde, blev frigjort ved selve Processen og i samme Øjeblik virkede iltende; samme Princip, der altsaa er analogt med det, der anvendes ved Fremstillingen af Ferrisalte af Ferroforbindelser, har Lepierre³⁾ for kort Tid siden anvendt til Fremstilling af Ammonium-Manganisulfat (vandfri Manganalun). De sidstnævnte Iltningsmetoder vise altsaa en yderligere Analogi mellem Mangan- og Ferriforbindelser, idet Dannelsesmaaden for begge bliver analog. Dog bevirker Manganiforbindelsernes ringe Bestandighed overfor Vand, at der ved disses Fremstilling efter den nævnte Methode kun maa være en ringe Mængde Vand til Stede, hvad der for Ferrisaltenes Vedkommende er uden Betydning.

¹⁾ Comptes rendus. Bd. 89. S. 1400.

²⁾ Vidensk. Selsk. Skrifter, 6. Række, Bd. 2, S. 148 og 151, 1883.

³⁾ l. c.

Der er dog en anden Maade, hvorpaa Iltningen af Manganosalt til Manganisalt kan foregaa, og som jeg har fundet hensigtsmæssig i flere Tilfælde; denne Iltningsmaade gaar ud paa at lade det højeste Manganilte, nemlig Manganoxyd, ilte det laveste Ilte til Mangantveiltte i Nærværelse af vedkommende Syre: $Mn_2O_7 + 8MnO = 5Mn_2O_3$; Mangantveiltet forener sig da med den tilstedeværende Syre og danner det ønskede Manganisalt. Methoden er særlig anvendelig, hvor det Produkt, der ønskes fremstillet, er tungtopløseligt eller uopløseligt i Reaktionsblandingen og derfor straks udfældes, hvorved det unddrager sig videre Paa-virkning af Iltningsmidlet. Maaden, hvorpaa Iltningen iværksættes er noget forskellig i hvert enkelt foreliggende Tilfælde; undertiden er det hensigtsmæssigt at sætte Kaliumhyper-manganat til Blandingen af Manganosaltet og Syren, men i andre Tilfælde er det bedre at sætte Manganosaltet til en Blanding af Per-manganatet og Syren, altsaa egentlig efterhaanden at reducere Per-manganatet til Mangantveiltte.

I det følgende skal jeg anføre nogle Exempler paa denne Fremgangsmaade, idet jeg dog forbeholder mig i en senere Af-handling at give en nøjere og udførligere Redegørelse for dens Anvendelighed.

En særdeles stærk Opløsning, der foruden noget Kalium-sulfat indeholder surt Manganisulfat tilberedes hurtigt efter den nævnte Methode, idet man opløser 3 Gram Kaliumhyper-manganat i ca. 180 Cc. 33—40 Procent-holdig Svovlsyre og 23 Gram krystalliseret Manganosulfat i den nødvendige Mængde c. 40 Procent-holdig Svovlsyre¹⁾, hvorefter man under Afkøling paa en Gang sætter den førstnævnte Opløsning til den sidst-nævnte; man faar da en meget mørk Opløsning af Man-ganisalt efter Ligningen $2KMnO_4 + 8MnSO_4 + 8H_2SO_4 =$

¹⁾ bedst opløses Manganosulfatet i 4 Gange saa meget Vand, hvorefter der tilsættes $1\frac{1}{2}$ Rf. 66-Procent-holdig Svovlsyre.

$5 Mn_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8 H_2O$. Den dannede Opløsning udskiller undertiden efter kort Tids Forløb højere Manganilter, særligt naar der ikke har været tilstrækkeligt fri Svovlsyre til Stede, hvad der ogsaa kendes paa, at Opløsningen, efter at Blandingen er foretaget, har en mere brunrød end violetrød Farve; iøvrigt forholder den sig som de ovenfor omtalte Opløsninger af surt Manganisulfat i Svovlsyre.

Manganifosfat, $MnPO_4, 2 H_2O$, som jeg tidligere har fremstillet paa anden Maade med Benyttelse af Salpetersyrens iltende Virkning, lader sig ogsaa fremstille ved Hjælp af Manganosulfat og Kaliumpermanganat, idet man opvarmer en næsten mættet vandig Opløsning af Orthofosforsyre, hvortil er sat noget Iseddike og derpaa noget Manganosulfat i koncentreret vandig Opløsning, hvorpaa man efter Opvarmning til ca. 100° under Omrøring lidt efter lidt tilsætter en mættet Opløsning af Kaliumhypermanganat; idet denne Opløsning tilsættes, viser der sig strax i Blandingens Overflade et graaviolet Bundfald, der dog hurtigt ved Omrøringen bliver mørkgrønt. Fosfatet sætter sig hurtigt tilbunds; det udvaskes og tørres paa tidligere angiven Maade. Denne Methode er særdeles bekvem til Fremstilling af det nævnte Salt, der saaledes kan faas i store Mængder i Løbet af kort Tid.

Kalium-Manganifluorid, $2 KF.MnF_3 + H_2O$, som jeg tidligere har fremstillet ved til en stærk Fluorkaliumopløsning at sætte en Opløsning af rent Mangantveilt i Flussyre kan hurtigt fremstilles, idet man i en Platinskaal bringer en stærk Fluorkaliumopløsning, noget fri Flussyre og en Opløsning af Kaliumhypermanganat; naar man derpaa ved almindelig Temperatur til denne Blanding sætter en stærk Opløsning af Manganosulfat, indtil den violette Farve forsvinder, fremkommer der strax et rosenrødt krystallinsk Bundfald af det nævnte Dobbelt salt; er Fælden ingen ufuldstændig tilsættes noget mere Fluorkalium.

Disse Exempler maa foreløbig være tilstrækkelige til at vise den nævnte Iltningsmaades Anvendelse i sur Vædske, idet

jeg i et senere Arbejde skal komme tilbage til dens videre Anvendelse.

Manganosalte vise i alkalisk Opløsning særlig Tilbøjelighed til at gaa over til Manganiderivater. En alkalisk Opløsning af Manganosalt tilberedes let paa en med Fremstillingen af Fehlings Vædske analog Maade.

Sætter man til en 20 Procent-holdig Opløsning af Vinsyre samme Rumfang af en Opløsning af Mangansulfat (1 Del $Mn SO_4$, 6 H_2O + 8 Dele Vand) og derpaa et rigeligt Overskud af Natronlud (10 Dele Natronhydrat + 100 Dele Vand), dannes en noget tykflydende Opløsning, der meget hurtigt tilsuger Ilt af Luften; bringer man en saadan Opløsning i en Sugeflaske og suger derpaa Luft derigennem i nogle Timer, dannes en næsten sort eller brunsort Vædske, der enten under Iltningen eller ved Henstand i Kulden til næste Dag udskiller et mørkt grønligt, krystallinsk Bundfald i meget rigelig Mængde. Dette Produkt, der med Lethed kan fremstilles i store Kvantiteter, er et Natrium-Manganitartrat, hvis kvantitative Sammensætning jeg endnu ikke har bestemt. Ved dets Fremstilling gælder det om, at den anvendte alkaliske Manganopløsning hverken er altfor koncentreret eller for tynd; i første Tilfælde udskiller der sig let noget Manganosalt først, hvilket kendes paa dets lysere Farve; i sidste Tilfælde bliver Udbyttet af Manganisalt ringere.

I Stedet for at anvende Luft som Iltningsmiddel kan man ogsaa anvende den ovenfor beskrevne Iltning med manganoversurt Kali og kommer da hurtigt til Maalet; hvis man til den ovennævnte tykflydende, alkaliske Manganopløsning sætter den til Iltningen nødvendige Mængde mættet Kaliumhypermanganatopløsning, bliver Blandingen strax mørk og tyndflydende, og i Løbet af kort Tid udkrystalliserer Manganidobbelsaltet.

Manganet har i Virkeligheden stor Tilbøjelighed til at danne dette Dobbeltsalt i alkalisk Vædske; dette viser sig ogsaa derved,

at Manganosalte i vandig Opløsning reducere Fehlings Vædske under Udskillelse af Kobberforilte og Dannelse af en alkalisk Opløsning af Manganitartrat. Opvarmer man Fehlings Vædske, blandet med lige Rumfang Vand, til henimod Kogning i et Reagensglas, og tilsætter man derpaa nogle Draaber af en Opløsning af Manganosulfat af Styrke 1 : 10, indtræder straks Reduktion, idet der udskilles et gulrødt eller brunrødt Bundfald, der indeholder Kobberforilte og undertiden noget Manganilte; det sidste gaar dog ofte ved Blandingens Afkøling og Henstand i Opløsning igen.

Reaktionen foregaar ogsaa i Kulden, og det dannede Kobberforilte har da tilsidst den karakteristiske, smukke røde Farve; den udføres da bedst saaledes, at man blander ikke altfor stærke alkaliske Opløsninger af Manganotartrat og Kobbertartrat ved almindelig Temperatur, idet man af og til omrører Blandingen; i Løbet af nogle Timer er Reduktionen tydelig. Ere de alkaliske Opløsninger stærkere, sker det undertiden, at der ved Anvendelsen af større Mængder af Reagenserne og Henstand i nogle Dage afsætter sig Krystaller paa Glassets Sider af det nævnte Natrium-Manganitartrat, medens Kobberforiltet allerede i Løbet af kort Tid har udskilt sig, i Begyndelsen med en gul Farve.

Den alkaliske Opløsning af Manganitartrat vil sikkert kunne finde en Del Anvendelse bl. a. som Iltningsmiddel, særlig da den har den værdifulde Egenskab umiddelbart efter at have afgivet sin Ilt til reducerende Stoffer f. Ex. til Druesukker, atter at kunne optage den tilsvarende Mængde ved Rystning med eller Gennem sugning af Luft, saaledes at man altsaa med samme Mængde Manganiopløsning vil kunne ilte store Mængder af andre Stoffer i alkalisk Vædske. Opvarmer man den alkaliske Opløsning af Manganitartrat til ca. 60° og tilsætter noget Druesukkeropløsning, da affarves Blandingen; rystes den derpaa efter Afkøling med Luft, bliver den atter mørk og kan nu ilte en ny Mængde Druesukker o. s. v. Ogsaa i andre Henseender vil den nævnte Op-

løsnings Evne til at afgive og atter optage Ilt af Luften sikkert kunne komme til Anvendelse, hvad jeg i en følgende Afhandling skal vise.

Organiske Syrers Indvirkning paa højere Manganilte.

I en tidligere Afhandling har jeg vist, at Manganiacetat kan fremstilles ved Indvirkning af Iseddike paa Manganmellemiltehydrat, der er fremstillet efter Otto's¹⁾ Methode. Det viser sig imidlertid, at Saltet ogsaa dannes, naar man anvender glødet Manganmellemilte, selv om dette har været ophedet for Blæselampen.

Brunstenhydrat, fremstillet af Kaliumpermanganat ved Kogning med Salpetersyre, blev glødet for Blæselampen; efter Afkøling blev det bragt i en Flaske og heri overholdt med et meget stort Overskud af Iseddike. Blandingen blev henstillet ved almindelig Temperatur i lukket Flaske og en Gang imellem, undertiden med flere Dages Mellemrum, omrystet. I Løbet af nogle Uger bager Bundfaldet noget sammen paa Bunden af Flasken, og Vædsken bliver brun. Man bringer da det hele ud af Flasken, opvarmer Vædsken med hele Bundfaldet til Kogning og faar da en mørk Opløsning, der filtreres varm; til Filtratet sættes faa Kubikcentimetre Vand, og ved Henstand udkrystalliserer da Manganiacetat, der udvaskes med Iseddike, frafiltreres, lægges paa porøse Lerpladser og derpaa tørres i Glasklokke over Kalihydrat²⁾.

Det kohærente, glødede Manganmellemilte angribes ogsaa af andre organiske Syrer; udrøres det saaledes med Mælkesyre af Vf. 1 : 2 vil der temmelig snart indtræde en ved almindelig Temperatur langsomt fremskridende Indvirkning, der i Begyndelsen giver sig til Kende ved en tydelig Lugt af Aldehyd og

¹⁾ Liebigs Annalen d. Chemi. Bd. 93, 372.

²⁾ Se Vidensk. Selskabs Skrifter, 6. Række, Bd. 2, S. 144.

senere ved en svagt karamellignende Lugt, ligesom Farven i Løbet af nogle Dage eller Uger forandres, idet der dannes rosenrødt Manganforiltesalt.

Paa lignende Maade, om end noget langsommere, virker Mælkesyre paa kunstig fremstillet, ved 100° tørret Brunstenhydrat¹⁾, ja endog et saa kohærent Stof som naturlig Brunsten angribes i finpulveriseret Tilstand ved almindelig Temperatur af Mælkesyre; om end Processen her gaa langsomt frem, begynder dog Indvirkningen temmelig hurtigt; allerede efter nogle Timers Forløb mærkes Lugt af Aldehyd. Har man fra Begyndelsen af udrørt Brunstenpulveret med Mælkesyré til en tyk Vælling, vil Blandingen allerede den følgende Dag være stivere, og der mærkes en noget karamelagtig Lugt, der minder stærkt om den, der fremkommer ved Kogning af Druesukker med Natron, de følgende Dage indtræder der en svag Luftudvikling; Mælkesyren iltes, som naturligt er, delvis til Kulsyre og Aldehyd, hvoraf atter en Del bliver til Eddikesyre, i hvert Fald naar der anvendes Brunstenhydrat; men der dannes sikkert ogsaa andre Stoffer, og undertiden kan man mærke Lugt af Pyrodruesyre, der dog selv let iltes videre af Manganoverilte ved almindelig Temperatur, hvad følgende Forsøg viser:

Bringer man i et Reagensglas noget Brunstenhydrat, der er fremstillet paa den ovenfor anførte Maade, og derpaa en passende Mængde Pyrodruesyre, vil der, efter at begge Reagenser ere blandede, snart indtræde en Reaktion, der ved blot at understøttes af Haandens Varme i Løbet af faa Minutter bliver meget livlig, indtil slutteligt under stærk Temperaturstigning Brunstenhydratet er reduceret og opløst.

Fra tidligere Tid ere lignende Virkninger bekendte overfor enkelte andre organiske Syrer f. Eks. Oxalsyre, og Kehr-

¹⁾ Smlgn. Lumière, Eders Jahrbuch f. Photographie f. 1893, S. 47; Lumières Afhandling og indeholder flere interessante Iagttagelser om Manganiforbindelser af organiske Syrer.

mann²⁾) har paa en saadan Reaktion grundet sin Fremstilling af Kalium-Manganioxalat.

I en senere Afhandling skal jeg komme nærmere ind paa Anvendelsen af de i nærværende Arbejde foreløbigt omtalte Metoder til Fremstillingen af Manganisalte af uorganiske og organiske Syrer.

¹⁾ Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft 1887, S. 1609.