

Undersøgelser over Manganforbindelser.

I.

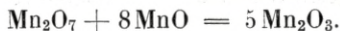
Om Ammoniumpermanganat.

Af

Odin T. Christensen.

(Meddelt i Mødet den 12. Januar 1900.)

I et tidligere Arbejde¹⁾ har jeg til Fremstillingen af Manganiforbindelser anbefalet, naar Forholdene iøvrigt tillode det, at benytte Reaktionen mellem Kaliumpermanganat og et Manganosalt i Nærværelse af et Overskud af vedkommende Syre, idet Mangans højeste og dets laveste Ilte derved virkede paa hinanden efter Ligningen



Der klæber dog den Mangel ved Anvendelsen af Kaliumpermanganat til det omtalte Øjemed, at de fremstillede Produkter ofte holde noget Kalium tilbage, og hvis man som Manganosalt anvender Sulfatet, da vil Produktet ogsaa ofte holde noget Svovlsyre tilbage, særligt naar den dannede Manganiforbindelse er uopløselig i Vand.

Da imidlertid Principet for Methoden er heldigt, navnlig fordi det er muligt, aldeles nøjagtigt at naa den tilsigtede Ilt-

¹⁾ Oversigt over det kgl. danske Vidensk. Selsk. Forh. 1896, S. 94 ff.

ningsgrad af Manganet ved at anvende de efter ovennævnte Ligning nøjagtigt beregnede Mængder af Permanganat og Manganosalt, blev det Opgaven at anvende et Permanganat, hvis Metal, og et Manganosalt, hvis Syrerest let lod sig fjerne fra det dannede Produkt. Paa Forhaand maatte det antages, at Ammoniumpermanganat og Manganoacetat vare vel egnede til Formaålet, idet hverken Ammonium eller Eddikesyre kunde antages at holdes stærkt tilbage af det dannede Produkt. Manganoacetat er let at tilvejebringe og faas i Handelen. Derimod viste det sig, at de hyppigst anvendte Methoder til Fremstilling af Ammoniumpermanganat ikke egnede sig til Fremstilling af større Mængder af dette Salt, før de bleve underkastede en nærmere Prøvelse.

Ved de Undersøgelser, som jeg i den Anledning kom til at udføre over Ammoniumpermanganat, viste det sig tillige, at dette Salt er i Besiddelse af flere interessante Egenskaber, som ikke hidtil ere tilstrækkelig paaagtede og for flere Forholds Vedkommende sikkert aldeles ikke ere bemærkede.

Nærværende Arbejde omhandler udelukkende Ammoniumpermanganat, dets Fremstilling og dets Sønderdelingsprodukter under forskellige Betingelser.

Ammoniumpermanganat.



Mitscherlich¹⁾ fremstillede dette Salt ved Behandling af fintpulveriseret Sølvpermanganat med en Klorammoniumopløsning. Methoden giver et rent Produkt, men den lider af den Ulempe, at det Klor sølv, der dannes ved Reaktionen, straks indhyller en stor Del af det faste Sølvpermanganat og derved hæmmer dets Indvirkning paa Salmiakopløsningen i en betydelig Grad, selv om man, som Mitscherlich foreskriver, i

¹⁾ Pogg. Annal. Bd. 25, 1832, Side 296.

længere Tid udrører Permanganatet med Salmiakopløsningen. Man kan selvfølgelig undgaa denne Ulempe ved at opløse baade Sølvpermanganatet og Salmiakken i 70° varmt Vand og derpaa blande Opløsningerne, men da Sølsaltet er tungtopløseligt, medgaar der meget Vand til dets fuldstændige Opløsning, og man faar altsaa en temmelig fortyndet Opløsning af Ammoniumpermanganat. Dette er heller ikke heldigt, da Saltet altid undergaar nogen Dekomposition ved længere Tids Inddampning af dets vandige Opløsning (se nedenf.). Dertil kommer sluttelig den senere Oparbejdning af den betydelige Mængde Klørsølv, der faas som Biprodukt. Jeg har med Fordel brugt Mitscherlichs Methode, naar jeg har ønsket at tilvejebringe en mindre Mængde rent Ammoniumpermanganat.

Aschoff¹⁾ benyttede til Fremstillingen af de opløselige Permanganater enten Mitscherlichs Methode eller Reaktionen mellem vedkommende Sulfat og Baryumpermanganat. Det sidstnævnte Salt fremstillede han af Sølsaltet og Klorbaryum, og Methoden bliver derved for Ammoniumsaltets Vedkommende endnu mere besværlig.

R. Böttger²⁾; som angav en Methode til Fremstilling af Baryummanganat og derefter tilberedte Baryumpermanganat af dette Salt ved Indvirkning af Kulsyre, anbefaler særligt Reaktionen mellem Baryumsaltet og Ammoniumsulfat til Fremstilling af Ammoniumpermanganat — en Fremgangsmaade, som for faa Aar siden atter er bragt i Forslag af W. Muthmann³⁾, der angav en nemmere Maade til Fremstilling af Baryumpermanganat med Kaliumpermanganat som Udgangspunkt.

I Slutningen af sin Afhandling anfører Böttger med faa Ord, at Ammoniumpermanganat ogsaa kan faas ved Tilsætning af et Overskud af Salmiak til en Opløsning af Kaliumpermanganat og Inddampning af Blandingen til Krystallisation. Det

¹⁾ Ueber die Uebermangansäure, Dissert. (Göttingen). Berlin. 1861, S. 34.

²⁾ Journ. f. pr. Chemie, Bd. 90, 1863, S. 156 ff.

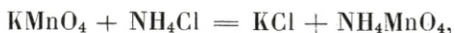
³⁾ Berichte, 1893, S. 1016.

herved dannede Produkt skal efter Böttgers Angivelse være rent efter en enkelt Omkrystallisation.

Det er klart, at den sidstnævnte Methode — under Forudsætning af Angivelsens Rigtighed — ubetinget maa være at foretrække til Fremstillingen af større Mængder Ammoniumpermanganat, da det tilsvarende Kaliumsalt nutildags kan faas i Handelen og saaledes staar til Raadighed i rigelig Mængde. Da Böttger imidlertid intet nærmere angiver om Methodens Udførelse eller om de anvendte Mængdeforhold, maatte Fremgangsmaaden nærmere gennemprøves og udarbejdes.

Efter forskellige Forsøg er jeg blevet staaende ved følgende Fremstillingsmaade:

3 Liter Vand opvarmes paa Vandbad til 70—80°, derpaa tilsættes under Omrøring 160 Gram grovt pulveriseret Kaliumpermanganat, og Opvarmningen fortsættes, indtil alt er opløst. Naar dette med Sikkerhed er konstateret, tilsættes 440 Gram rent, trubleret Klorammonium til den varme Opløsning, hvilket omtrent er otte Gange saa meget som beregnet efter Ligningen



ifølge hvilken der til 158,1 Gram Kaliumpermanganat skulde bruges 53,5 Gram Salmiak; et saa betydeligt Overskud benyttes for at faa Ammoniumpermanganatet saa kaliumfrit som muligt ved 1ste Krystallisation.

Den varme Blanding inddampes paa Vandbad under jævnlig Omrøring, og Inddampningen fortsættes, saaledes at Vædskens Temperatur ikke overstiger 70°, indtil Rumfanget er omtrent 1700 Cc. (ikke mindre). Nogen Dekomposition indtræder derved, og der dannes en forholdsvis ringe Mængde højere Manganilte paa Skaalens Bund; dog er denne Sønderdeling ringere, naar Inddampningen finder Sted paa Vandbad, end naar den foregaar over aaben Ild. Selvfølgelig forøges den, hvis den anvendte Salmiak indeholder reducerende Stoffer. Naar Opløsningen er inddampet til det ovennævnte Rumfang og derpaa har henstaaet i Ro nogle faa Minutter, for at eventuelt opslemmede højere

Manganilte kan sætte sig til Bunds, hædes den over i et Bægerglas, idet man saavidt muligt undgaar, at noget af Bundfaldet kommer med. Den henstilles derpaa i Bægerglasset til den følgende Dag. Ved Frahældning af Moderluden viser det sig da, at der er udkrystalliseret rigelige Mængder Ammoniumpermanganat i særdeles smukke, ofte 5—10 Centimeter lange, mørke Krystaller. Man maa ikke inddampe den oprindelige Opløsning videre end til det ovennævnte Rumfang, da der i saa Fald ved Afkøling af Vædsken ogsaa vil udkrystallisere Salmiak, men Moderluden fra den første Krystallisation kan ved forsigtig Inddampning til et lidt ringere Rumfang (ca. 1500 Cc.) give flere Krystaller, som dog bør samles for sig. Udbyttet af Ammoniumpermanganat bliver omkring 100 Gram. Resten bliver i Moderluden.

Permanganatet renses straks ved Omkrystallisation. Dette sker hensigtsmæssigst paa den Maade, at man efter fuldstændig Frahældning af Moderluden skiller de store Krystaller, som har afsat sig i Bægerglasset, fra de mindre, som findes paa Glassets Bund og ofte ere blandede med noget uopløseligt højere Manganilte. De store Krystaller omkrystalliseres for sig paa sædvanlig Maade, idet man først opvarmer 6—7 Gange saa meget Vand paa Vandbad til 70—80° og deri opløser Permanganatet, hvorefter man ved samme Temperatur inddamper Opløsningen til et noget mindre Rumfang og derpaa henstiller Opløsningen til langsom Afkøling. Moderluden fra de herved vundne Krystaller inddampes videre under samme Betingelser. — De ovennævnte mindre Krystaller overhædes i Bægerglasset med ca. 15 Gange saa meget Vand ved almindelig Temperatur¹⁾ og omrøres hermed i nogen Tid; derved gaa de tilsidst i Opløsning, medens Manganilte blive uopløste tilbage. For at fjerne disse lader man Opløsningen henstaa roligt i Glasset til næste Dag og hælder den derpaa saa omhyggeligt, som muligt fra Bund-

¹⁾ Ammoniumpermanganatets Opløselighed er ifølge Aschoff 1:12,6.

faldet. Den inddampes derpaa til Krystallisation ved 70—80° paa Vandbad. Det omkrystalliserede Permanganat henlægges til Tørring paa porøst Porcellæn.

Det var paa Forhaand at vente, at Böttgers Angivelse om, at Saltet skulde faas rent efter en enkelt Omkrystallisation, ikke fuldtud vilde holde Stik paa Grund af Isomorfin med Kaliumpermanganat. Forsøget viste da ogsaa, at det omkrystalliserede Produkt ikke var helt kaliumfrit. Gentagen Omkrystallisation hjælper noget, men det sikreste er, naar man først har fremstillet større Mængder af det een Gang omkrystalliserede Salt, da at omkrystallisere det hele af en nogenlunde stærk Salmiakopløsning og derefter atter af Vand.

Til mange Anvendelser er dog det først omtalte, kun een Gang rensede Produkt tilstrækkelig rent, selv om det ikke er helt kaliumfrit.

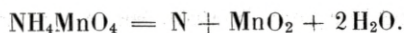
Manganmængden blev bestemt i et Produkt, der var omkrystalliseret et Par Gange: 1,0045 Gram gav efter Opløsning i Vand, Reduktion med Svovlsyrling og Saltsyre, Inddampning til Tørhed, Opløsning af Resten i Vand og Fældning af Opløsningen med Ammoniumkarbonat samt Glødning af det dannede Karbonat 0,5585 Gram Mn_3O_4 svarende til 0,4024 Gram Mangan eller 40,06 pCt. Formlen kræver 40,15 pCt.

Som ovenfor omtalt er Ammoniumpermanganat undersøgt tidligere af forskellige Kemikere; i intet Tilfælde har Undersøgelsen dog været særlig indgaaende, og det er derfor kun enkelte af dets Egenskaber, som ere nærmere kendte.

Mitscherlich har undersøgt Saltets Krystalform; han omtaler dets Opløselighed og angiver, at dets vandige Opløsning kan inddampes, uden at der indtræder Sønderdeling; derimod anfører han, at et Permanganat ved Opvarmning med Ammoniak sønderdeles under Kvælstofudvikling, idet baade Ammoniakken og Manganoversyren spaltes. Han forsøgte at bestemme Manganoversyrens Sammensætning af den udviklede Kvælstofmængde,

men det lykkedes ikke, «fordi der ved denne Sønderdeling tillige dannes en Forbindelse af Kvælstof med Ilt»¹⁾.

Aschöff angiver af yderligere Oplysninger, foruden en Analyse af Saltet, kun, at det er opløseligt i 12,6 Dele Vand. Muthmann føjer til de tidligere Angivelser den Iagttagelse, at Ammoniumpermanganatets vandige Opløsning ved Kogning spaltes under Udvikling af Kvælstof og Udskillelse af Brunsten efter Ligningen



Tillige har han iagttaget, at Saltet er meget eksplosivt; han angiver, at der ved Eksplosionen, som indtræder, naar Permanganatet underkastes stærkt Tryk med en Pistil i en Morter, dannes Ozon og «en af fintfordelt Brunsten bestaaende Røg». Allerede fra tidligere Tid var det bekendt, at Ammoniumpermanganat var let sønderdeleligt ved Opvarmning²⁾.

Det fremgaar af det anførte, at man ikke har noget særlig indgaaende Kendskab til Ammoniumpermanganatets kemiske Forhold; der er til en vis Grad Modsigelse til Stede mellem Mitscherlichs Udsagn om, at Saltets vandige Opløsning kan inddampes uden Sønderdeling, og Muthmanns Iagttagelse, at den spaltes ved Kogning efter den ovenfor anførte simple Ligning; det følgende vil vise, at Opløsningen ganske vist spaltes ved fortsat Opvarmning, men at Sønderdelingen ikke foregaar paa fuldt saa simpel Maade, som Muthmann har antaget. Heller ikke er den ved Eksplosionen af Ammoniumpermanganat dannede «Røg» sammensat som ren Brunsten.

Sammensætningen af Ammoniumpermanganatets Molekule, NH_4MnO_4 , berettigede paa Forhaand til den Forventning, at dets enkelte Bestanddele under forskellige ydre Vilkaar vilde kunne virke paa hinanden paa forskellig Maade. Den simpleste Reaktion vilde være den af Muthmann angivne, at en Del af

¹⁾ Poggendorffs Ann. Bd. 25, 1832, Side 297 nederst.

²⁾ Se Berzelius, Lehrbuch, Bd. 4, S. 229 (3te Ausgabe, 1835).

Molekulets Ilt virkede paa al dets Brint og dannede Vand, medens Resten af Molekulet spaltedes i Kvælstof og Manganoverilte. Da det imidlertid er en bekendt Sag, at Ammoniak kan iltes af Manganoversyre til højere Kvælstofilter, var det ikke usandsynligt, at en saadan Virkning under passende Betingelser kunde finde Sted mellem selve Ammoniumpermanganatets Molekuler. Det følgende vil vise, at denne Reaktion ogsaa i flere Tilfælde finder Sted og bl. a. giver Anledning til Salpetersyredannelse, idet der som Produkt faas Ammoniumnitrat.

Ammoniumpermanganatets Forhold ved Opbevaring.

Krystalliseret Ammoniumpermanganat, som var fremstillet paa den ovenfor angivne Maade af det tilsvarende Kaliumsalt og Klorammonium og derefter var omkrystalliseret, blev, umiddelbart efter at det var lufttørret paa porøst Porcellæn, fyldt paa et almindeligt Præparatglas med indsleben Prop og derpaa henstillet i spredt Dagslys. Efter nogle Dages Forløb bemærkede man, naar Proppen toges af Glasset, en svag Lugt, der nærmest mindede om Ozon, men iøvrigt var der ingen Forandring at iagttage paa Saltet; kun var dets Farve maaske blevet noget mere blaagraa. Glasset blev igen tillukket og henstod nu i de varme Sommermaaneder. Det var tydeligt, at der foregik en langsomt fremskridende Sønderdeling af Saltet; med nogle Dages Mellemrum bemærkedes, naar Proppen toges af Glasset, tydelig Lugt af Kvælstofilter; tilsidst henstod Præparatet urørt i 3—4 Maaneder; efter at denne Tid — det var de varme Sommermaaneder 1899 — var forløbet, havde Krystallerne bagt sig saaledes sammen, at Præparatet ikke lod sig ryste ud af Glasset; det blev da i selve Glasset overhældt med saa meget Vand, at det rigeligt var dækket heraf. Vandet antog straks en stærk violetrød Farve som Tegn paa, at noget Permanganat gik i Opløsning; Glasset blev igen tillukket og henstod nu med Blandingen i 1¹/₂—2 Maaneder; i den Tid blev det nogle faa Gange rystet lidt. Mod

Slutningen af denne Periode iagttoges det, at Opløsningen mere og mere mistede sin Farve og tilsidst var den, trods Omkrystning med Krystallerne, ganske farveløs; tilsyneladende var Krystallerne uforandrede, naar undtages, at deres Farve og Glans var mere grafitagtig, og de lignede i høj Grad den naturligt forekommende Manganit. Da de ikke opløstes i Vand, maatte man paa Forhaand antage, at de bestod af højere Manganilte. En nærmere Undersøgelse viste, at der var foregaaet en fuldstændig Omsætning mellem det oprindelige Ammoniumpermanganats Bestanddele. En Prøve af den farveløse Opløsning, som efterhaanden var dannet i Glasret, gav ved Kogning med Natron en rigelig Ammoniakudvikling, og en anden Prøve af samme Opløsning gav en meget betydelig Reaktion for Salpetersyre.

Ammoniumpermanganatet var altsaa ved nogle Maaneders Opbevaring i Sommervarme under de nævnte Betingelser fuldstændig sønderdelt under Dannelse af Ammoniumnitrat. Det uopløste krystallinske Produkt bestod væsentligst af højere Manganilte (se nærmere nedenfor) i Pseudomorfoser efter Ammoniumpermanganat. For at fjerne alt Ammoniumnitrat blev Krystallerne udvadskede med koldt Vand. Af den ovennævnte farveløse Opløsning og Vadskevandet i Forening kunde ved Inddampning paa Vandbad ved 80° og derpaa følgende Afkøling faas krystalliseret Ammoniumnitrat i forholdsvis rigelig Mængde.

Samtidigt med Spaltningen af Ammoniumpermanganat i højere Manganilte og Ammoniumnitrat foregaar der aabenbart ogsaa andre Reaktionen; som ovenfor nævnt dannes derved Kvælstofilter, og de omtalte grafitglinsende Krystaller, der blive uopløste tilbage, efter at alt Ammoniumnitrat er udvadsket med koldt Vand, indeholde fremdeles Ammoniak; selv efter at al Salpetersyre er fjernet, og Produktet er tørret i Luften ved almindelig Temperatur, giver det ved Kogning med Natron

tydelig Ammoniakreaktion. Ogsaa ved Kogning af de nævnte Pseudomorfofer med Vand mærkes Lugt af Ammoniak, og selv efter Udkogning med to Hold Vand og derpaa følgende Lufttørring, gav de svag Ammoniakreaktion med Natron.

Af det anførte fremgaar, at en Del af Ammoniakken i Ammoniumpermanganatet under Opbevaringen iltes af Syrestens virksomme Ilt til Salpetersyre, som forener sig med en anden Del af Ammoniakken til Ammoniumnitrat. Simplest lod denne Reaktion sig udtrykke ved Ligningen



Det følgende vil dog vise, at det efterladte højere Manganilte ikke er Mangantveilte, men et af de mange Manganilter, der ere beliggende mellem dette og Manganoverilte. Den nævnte Reaktion er jo heller ikke den eneste, der foregaar; en Del af Ammoniakken iltes samtidigt til Kvælstofilter, og desuden bindes noget Ammoniak af det højere Manganilte, der opstaar ved Sønderdelingen, og som vistnok har Karakter af en svag Syre. Dette højere Ilte tilbageholdt endnu Ammoniak, efter at det i udvasket og udkogt Tilstand havde henligget i Luften i 2 Maaneder. Nærmere Oplysninger om dets Sammensætning findes nedenfor (Side 17—18).

Ammoniumpermanganatets Forhold ved Opvarmning.

At Ammoniumpermanganat let sønderdeles ved Ophedning til højere Temperatur er bekendt fra tidligere Tid, men der anføres intet nærmere om de Forhold, som derved finde Sted. Opheder man nogle faa Krystaller af Saltet i en Platindigel over en Bunsensk Lampe, forpuffer det pludseligt og udsender en Støvsy af højere Manganilte; samtidigt bemærkes tydelig Lugt af Kvælstofilter. Forpufningsproduktet danner et yderst løst og let Pulver. — Med den ovenfor omtalte Sønderdelingsproces for Øje, som foregaar med Ammoniumpermanganat ved længere Tids Opbevaring i Sommervarme, laa det nær at antage, at det

nævnte Salt hurtigere maatte kunne bringes til at undergaa en tilsvarende Spaltning ved Opvarmning til en passende Temperatur, som blot maatte være lavere end den, ved hvilken der indtræder Forpufning. Ved foreløbige Forsøg viste det sig, at Permanganatet allerede forpuffer efter kort Tids Forløb, naar det i en Tørrekasse, opvarmes til 80—90°, og at Forpufningen endogsaa kan indtræde ved endnu lavere Temperatur. Dette vil fremgaa af følgende Forsøg.

Omtrent 2 Gram af et Produkt, der først havde henstaaet 2 Maaneder i lukket Glas ved almindelig Temperatur, og hvis Sønderdeling derfor allerede var begyndt, blev henstillet i Tørreskab ved 58—60°. Efter flere Timers Henstand indtraadte pludselig Forpufning.

1,4002 Gram af samme Produkt blev henstillet paa samme Maade ved 56°. I Begyndelsen tabte det hurtigt i Vægt, senere meget langsomt; efter nogen Tids Forløb blev Temperaturen højnet til 60°; da der var gaaet 20 Timer, holdt Vægten sig konstant; Vægttabet var da 0,108 Gram eller 7,7 pCt. Paa dette Tidspunkt havde Krystallerne fremdeles bevaret deres oprindelige Form ganske uforandret, men deres Farve og Glans var mere grafitagtig eller staaegraa; de vare ikke længere opløselige i koldt Vand og indeholdt altsaa ikke længere Ammoniumpermanganat; derimod kunde man i et vandigt Udtræk af dem paavise baade Ammoniak og Salpetersyre; der var altsaa ved Permanganatets Opvarmning dannet Ammoniumnitrat ligesom ved dets Opbevaring.

Da det hertil anvendte Ammoniumpermanganat ved Forsøgets Begyndelse havde været i begyndende Sønderdeling, fremstillede jeg efter Mitscherlichs Methode rent Ammoniumpermanganat af Sølvpermanganat og Klorammonium og anvendte det frisk fremstillede, lufttørrede Salt til ny Forsøg.

Noget over 2 Gram af det rene Permanganat blev henstillet i Tørrekasse ved 52°, og efterhaanden blev Temperaturen højnet til 58°; i de første 12 Timer tabte Saltet lang-

somt i Vægt og forandrede sit Ydre noget. Da der yderligere var forløbet nogle Timer, indtraadte pludseligt en eksplosionsagtig Forpufning; der lød et dumpt Knald og udbredte sig en stærk Lugt af Kvælstofilter. Forpufningsproduktet var ikke det, der sædvanlig dannes ved Ophedning af Ammoniumpermanganat, og hvis virksomme Iltmængde nærmest svarer til Mangantveiltets, men bestod af kanelbrunt Manganmellemilte, som indeholdt lidt Manganonitrat, der lod sig udtrække med Vand.

Et nyt Forsøg blev udført med samme rene Ammoniumpermanganat, idet Temperaturen i 6 Dage (8 Timer daglig) blev holdt paa 42—46° og først derefter i et Par Dage blev højnet til 50—54° og slutteligt i nogle Timer til 60°. Derved lykkedes det at undgaa Forpufningen, og Forsøgsresultatet svarede nu ganske til det tidligere beskrevne; Krystallernes Form var ganske uforandret; deres Farve var derimod staaigraa og stærkt metalglinsende. Ved Udtrækning med Vand afgav de Ammoniumnitrat og efterlod ammoniakholdigt højere Manganilte i Pseudomorfoser efter Ammoniumpermanganat.

Det er altsaa hermed godtgjort, at Ammoniumpermanganat ved nogle Dages Opvarmning til 42—46° og derefter til 50° undergaar samme Sønderdeling som ved Opbevaring i flere Maaneder ved Sommertemperatur, idet der dannes Ammoniumnitrat, Kvælstofilter og ammoniakholdigt højere Manganilte.

Ammoniumpermanganatets Forhold ved Kogning med Vand.

Mitscherlich har, som ovenfor anført, angivet, at en vandig Opløsning af Ammoniumpermanganat kan inddampes uden Sønderdeling, medens W. Muthmann i sin korte Meddelelse om det nævnte Salt omtaler, at Opløsningen spaltes ved Kogning under Udvikling af Kvælstof og Udskillelse af Brunsten (MnO_2).

At Saltet kan vindes ved forsigtig Inddampning af Opløsningen, uden at der indtræder nogen videregaaende Sønderdeling, er vist ovenfor (Side 4); dog finder der altid en ringe Spaltnings Sted, idet der udskilles lidt højere Manganilte. — Permanganatets ovenfor omtalte Forhold ved Opvarmning i tør Tilstand gjorde det sandsynligt, at der vilde indtræde en Spaltnings af Saltet ved fortsat Kogning med Vand, men at Sønderdelingen ikke ganske vilde forløbe efter den af Muthmann angivne simple Ligning, ifølge hvilken alt Kvælstof undviger i fri Tilstand.

For at undersøge dette blev faa Gram rent Ammoniumpermanganat opløst i ca. $\frac{3}{4}$ Liter Vand. Opløsningen blev bragt over i en Kolbe, som derefter blev forbunden med opadgaaende Svalerør, hvorefter Indholdet blev ophedet til Kogning paa Traadnet; Kogningen blev fortsat ca. 9 Timer daglig. Efter 2—3 Dages Forløb indtraadte stærk Stødning, fordi der var udskilt højere Manganilte; Opvarmningen blev derefter fortsat paa kogende Vandbad, og efter 8—9 Dages Forløb havde Opløsningen fuldstændig mistet sin Farve, medens der var dannet et rigeligt Bundfald af Manganilte. Disse bleve frafiltrerede og udvadskede. Det farveløse Filtrat efterlod ved Inddampning til Tørhed paa Vandbad en hvid Rest, som ved nærmere Undersøgelse viste sig at bestaa af Ammoniumnitrat. — Det mørke Bundfald af højere Manganilte blev efter Udvadskning lufttørret, det tørrede Produkt gav ved Kogning med Natron tydelig Reaktion for Ammoniak. Det er hermed godtgjort, at der ved fortsat Kogning af en fortyndet Ammoniumpermanganatopløsning dannes de samme Spaltningsprodukter som ved forsigtig Opvarmning af det tørre Salt, nemlig Ammoniumnitrat og ammoniakholdigt højere Manganilte.

Ammoniumpermanganatets Forhold ved Opvarmning med Ammoniakvand.

Det er bekendt, at Kaliumpermanganat sønderdeles ved Opvarmning med Ammoniakvand; det er derfor paa Forhaand givet, at det samme vilde være Tilfældet med Ammoniumpermanganat, og det var sandsynligt, at Virkningen vilde være endnu livligere. Forsøget bekræftede dette. Opløses 1 Del Ammoniumpermanganat i 100 Dele varmt Vand og tilsættes derpaa Overskud af konc. Ammoniakvand, vil der ved Opvarmning af Blandingen paa kogende Vandbad indtræde en meget livlig Kvælstofudvikling, og efter forholdsvis kort Tid er Permanganatet fuldstændig sønderdelt, og Vædsken farveløs. Det Manganilte, der udskilles ved denne Sønderdeling, har en noget lysere brun Farve end det, der dannes ved Kogning af en vandig Opløsning af Ammoniumpermanganat. Filtratet fra Manganiltet gav ved Inddampning paa Vandbad en lille hvid Rest. Denne gav Salpetersyrereaktion med Jernvitriol og Svovlsyre; efter Opløsning i en ringe Mængde Vand, Tilsætning af Urinstof og derpaa af lidt fortyndet Svovlsyre gav den imidlertid ved Opvarmning en tydelig Kulsyrereaktion; Inddampningsresten indeholdt altsaa Salpetersyring. Efter at denne var destrueret paa den anførte Maade, gav Opløsningen fremdeles Salpetersyrereaktion; denne var dog forholdsvis svag og fremkom langsomt. Endvidere gav Inddampningsresten stærk Reaktion for Ammoniak.

Det følger af det anførte, at Ammoniumpermanganat ved Opvarmning med Ammoniakvand spaltes under Kvælstofudvikling, idet der samtidigt dannes noget Ammoniumnitrit, en ringe Mængde Ammoniumnitrat samt højere Manganilte. — Dette Resultat stemmer med den Iagttagelse af Cloëz og Guignet o. a., at Kaliumpermanganat ved almindelig Temperatur ilter Ammoniak saaledes, at der dannes Kaliumnitrit, og ved højere Temperatur saaledes, at der opstaar Kaliumnitrat.

**Ammoniumpermanganatets Forhold overfor Salpetersyre.
Fremstilling af Manganoveriltehydrat.**

Fra tidligere Tid er det bekendt, at man kan fremstille Manganoveriltehydrat ved Kogning af Kaliumpermanganat med Salpetersyre. Det paa denne Maade fremstillede Produkt holder dog let noget Kali tilbage. Derfor maatte det antages at være fordelagtigt, til Fremstilling af et rent, kalifrit Manganoveriltehydrat, at anvende Ammoniumpermanganatets Sønderdeling ved Kogning med Salpetersyre.

Til det Øjemed blev 30 Gram Ammoniumpermanganat i en Kolbe opløst i 400 Cc. varmt Vand. Efter at alt var fuldstændig opløst, blev Kolben stillet paa Vandbad, og til den ca. 65° varme Opløsning sattes 50 Cc. konc. Salpetersyre af Vf. 1,4. Opvarmningen blev fortsat, og da Vædskens Temperatur havde naaet 75°, indtraadte en jevn og rolig Luftudvikling. Efter ca. 1½ Times Forløb aftog denne, og der blev da yderligere tilsat 25 Cc. Salpetersyre, og Opvarmningen fortsattes. — 2½ — 3 Timer fra Forsøgets Begyndelse at regne var Sønderdelingen fuldstændig; der var dannet et brunsort Bundfald, og Vædsken var farveløs. Bundfaldet blev bragt over i et Bægerglas og udvasket først ved en enkelt Dekantering og derefter et Par Gange med varmt Vand paa Skivefilter for Sugeren; endelig blev det vasket syrefrit med koldt Vand, hvorefter det blev lufttørret ved almindelig Temperatur. — Udbyttet af lufttørret Produkt var 24 Gram. Det var i den Tilstand et smukt brunsort Pulver.

Analysen af Hydroxydet gav følgende Resultat:

0,7818 Gram af det fuldstændig lufttørrede Produkt mistede ved 100° 0,1223 Gram eller 15,64 pCt. Vand.

0,6665 Gram af samme Produkt mistede ved 100° 0,1043 Gram eller 15,64 pCt. Vand.

0,7818 Gram mistede ved 110° 0,1278 Gram eller 16,35 pCt. Vand.

0,4720 Gram brugte efter Behandling med Jodkalium og Saltsyre 59 Cc. af en Opløsning af Natriumthiosulfat, af hvilken 1 Cc. svarede til 1,1245 Milligram virksom Ilt. Den anvendte Mængde svarer til 0,06635 Gram virksom Ilt eller 14,05 pCt.

0,7685 Gram gav 0,543 Gram Mn_3O_4 svarende til 0,505 Gram MnO eller 65,71 pCt.

Det ved 100° tørrede Hydroxyd optager atter Vand ved Henstand i Luften, i Begyndelsen hurtigt, senere langsommere. 0,6665 Gram, som ved Henstand ved 100° var aftaget i Vægt til 0,5622 Gram, optog paa denne Maade atter Vand, indtil Vægten var 0,6225 Gram. Ved yderligere Henstand i Luften svingedes dets Vægt indenfor snævre Grænser omkring denne Størrelse. Ved Henstand under et omvendt Bægerglas, hvorunder der tillige var anbragt et lille Glas med Vand, steg Vægten yderligere og naaede 0,667 Gram, altsaa den oprindelige Værdi. Ved Henstand over Svovlsyre mistede Stoffet atter Vand, indtil dets Vægt blev konstant 0,5795 Gram. Der er altsaa over Svovlsyre tabt 13,05 pCt. Vand.

De analytiske Resultater vise, at det Manganoveriltehydrat, der faas ved Behandling af Ammoniumpermanganat med Salpetersyre paa den ovenfor angivne Maade, indeholder en virksom Iltmængde, som meget nær svarer til den, der skulde findes i et Hydroxyd af S sammensætningen $2H_2MnO_3, H_2O$. Dog er Manganindholdet noget for højt til denne Formel. S sammensætningen af Hydroxydet svarer nærmest til



Denne Formel kræver et Indhold af 65,60 pCt. MnO og 14,14 pCt. virksom Ilt, medens der er fundet henholdsvis 65,71 pCt. MnO og 14,05 pCt. virksom Ilt. Ved 100° bortgaar 22 Mol. H_2O svarende til 15,91 pCt. (fundet 15,64 pCt. Tab).

Beregnes Analyseresultatet paa vandfrit Ilte, da finder man, at Hydroxydet svarer til et Ilte, som indeholder

MnO	82,39 pCt.
virksom Ilt . .	17,61 —

Rent vandfrit Manganoverilte indeholder 81,61 pCt. MnO og 18,39 pCt. virksom Ilt.

Det ovenfor beskrevne Manganoveriltehydrat holder haardnakket et Spor af Ammoniak tilbage. Hvis det til dets Fremstilling anvendte Ammoniumpermanganat har været kaliumholdigt, da vil Hydroxydet ogsaa indeholde Spor af Kalium.

I nærværende Arbejde er tidligere omtalt forskellige højere Manganilte, der opstode som Sønderdelingsprodukter af Ammoniumpermanganat enten ved Opbevaring eller ved fortsat Kogning med Vand. Det havde sin Interesse at sammenligne Sættningen af disse Produkter med Sættningen af det Produkt, der var dannet ved Kogning af Permanganatet med Salpetersyre. Derfor bleve de nævnte Produkter nærmere undersøgte.

Højere Manganilte, dannet ved frivillig Sønderdeling af Ammoniumpermanganat.

Dette Sønderdelingsprodukt bestaar som omtalt Side 9 af staa graa eller grafitglinsende Krystaller, Pseudomorfofer efter Ammoniumpermanganat. Det indeholdt noget Ammoniak og rigeligt Vand, og dets Udseende mindede i høj Grad om de naturligt forekommende Manganilters, særlig om krystallinsk Manganit.

Ved Ophedning af det udvadskede og fuldstændigt lufttørrede Produkt i et tørt Reagensglas undveg rigelig Vanddamp samt noget Ammoniak, tillige bemærkedes en svag Lugt af Kvælstofilter, skønt Salpetersyre ikke kunde paavises i et vandigt Udtræk af det grundigt udvadskede og derefter tørrede Stof.

0,8750 Gram af det lufttørrede Produkt gav efter Opløsning i Saltsyre, Inddampning af Opløsningen til Tørhed paa Vandbad, Opløsning af Resten i Vand, Fældning med Ammoniumkarbonat og videre Behandling af Bundfaldet paa sædvanlig Maade 0,586 Gram Mn_3O_4 svarende til 0,545 Gram MnO eller 62,28 pCt.

0,6275 Gram brugte efter Behandling med Jodkalium og Saltsyre 103,8 Gram $\frac{2}{10}$ normal Natriumthiosulfat svarende til 0,08304 Gram virksom Ilt eller 13,23 pCt.

0,9080 Gram tabte ved $95-100^\circ$ 0,1435 Gram eller 15,80 pCt.

Det ved 100° til konstant Vægt opvarmede Stof gav endnu svag Ammoniakreaktion ved Kogning med Natron, og ved Op-hedning til højere Temperatur afgav det endnu rigeligt Vand.

Beregner man efter det foreliggende Analyseresultat Sammensætningen af det til det undersøgte Produkt svarende vandfri højere Manganilte, da finder man, at der i $62,28 + 13,23 \text{ } \therefore 75,51$ Dele findes 62,28 Dele MnO og 13,23 Dele virksom Ilt. Beregnet paa 100 Dele bliver dette:

MnO 82,48 pCt.

virksom Ilt . . 17,52 —

Sammenlignes dette Resultat med det, der blev fundet for Sønderdelingsproduktet af Ammoniumpermanganat ved Kogning med Salpetersyre (Side 16), ses det, at begge stemme ganske overens.

Højere Manganilte, dannet ved fortsat Kogning af en fortyndet Ammoniumpermanganatopløsning.

Det Side 13 omtalte Manganoveriltehydrat, som var dannet ved Kogning af en fortyndet Opløsning af Ammoniumperman-ganat i omtrent 8 Dage, var efter Udvadskning og Tørring ved almindelig Temperatur et næsten sort Pulver, som ved Ophedning afgav rigeligt Vand og lidt Ammoniak.

0,4802 Gram af det fuldstændig lufttørrede Produkt tabte ved 100° 0,0947 Gram eller 19,72 pCt. og efterlod ved Glødning 0,3162 Gram Mn_3O_4 , svarende til 0,2945 Gram MnO eller 61,32 Procent.

0,511 Gram brugte efter Behandling med Jodkalium og Saltsyre 83,6 Ccm. $\frac{3}{10}$ normal Natriumthiosulfat svarende til 0,06688 Gram virksom Ilt eller 13,09 pCt.

Beregner man herefter ligesom ovenfor Sættningen af det tilsvarende vandfri Ilte, finder man, at dette i 74,41 Dele indeholder 61,32 MnO og 13,09 virksomt Ilt, hvilket procentvis giver

MnO 82,40 pCt.
 virksomt Ilt . . 17,60 —

Altsaa findes Manganet ogsaa i dette Sønderdelingsprodukt nøjagtigt i samme Iltningegrad som i de to foregaaende.

Resultatet af Undersøgelsen af de høje Manganhydroxyder, der dannes ved Sønderdelingen af Ammoniumpermanganat, bliver altsaa, at Manganet i disse er tilstede i samme Iltningegrad svarende til $22\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO}$ eller $\text{Mn}_{23}\text{O}_{45}$, hvad enten Hydroxydet er dannet ved frivillig Sønderdeling af Permanganatet under længere Tids Opbevaring ved Sommervarme eller ved Kogning af Permanganatet med Salpetersyre eller af dets fortyndede vandige Opløsning ved Kogning til fuldstændig Dekomposition. Vandmængden og den tilbageholdte Ammoniakmængde i disse Hydroxyder kan derimod være forskellig.

Højere Manganilte, dannet ved Opvarmning af Ammoniumpermanganatopløsning med Ammoniakvand.

Som det var at vente, svarer det Hydroxyd, der dannes ved denne Proces, til en noget lavere Iltningegrad af Mangan end de ovenfor undersøgte Hydroxyder, idet Ammoniakken virker reducerende. Side 14 er det omtalt, at Sønderdelingsproduktets Farve var lysere brun end de ovennævnte Hydroxyders. Produktet blev udvasket og tørret, først i Luften ved almindelig Temperatur, derefter ved $90-100^\circ$, hvorefter det blev henlagt i Luften i nogle Dage; derved optager det atter noget Vand.

0,6865 Gram af det saaledes behandlede Hydroxyd gav 0,5425 Gram Mn_3O_4 svarende til 0,50456 Gram MnO eller 73,49 Procent.

0,3585 Gram brugte efter Behandling med Jodkalium og Saltsyre 56,7 Ccm. $\frac{2}{10}$ normal Natriumthiosulfat svarende til 0,04536 Gram virksom Ilt eller 12,65 pCt.

Heraf beregnes, at Hydroxydet svarer til et Manganilt, der er sammensat som følger

MnO	85,31 pCt.
virksom Ilt . . .	14,69 —

De ovenanførte Undersøgelser vise, at Ammoniumpermananat er en Forbindelse, hvis Bestandighed er forholdsvis ringe. Men netop dets løse Bygning gør det anvendeligt til flere Reaktionen; kun maa det helst fremstilles kort Tid før det skal benyttes eller i hvert Fald opbevares paa et koldt Sted; thi den ovenfor beskrevne Sønderdeling, som finder Sted ved Sommervarme i Løbet af nogle Maaneder, foregaar ogsaa — om end betydeligt langsommere — ved 15—20° og giver sig tilkende ved en ganske svag Lugt af Kvælstofilter.

Saltets eksplosive Egenskaber lade sig bedst vise derved, at man først ved et meget let Tryk knuser et Par smaa Krytaller paa en Ambolt eller et andet Jernunderlag og derpaa med en Hammer retter et kraftigt Slag mod dem. Der lyder da et skarpt Kvald og mærkes — som Muthmann angiver — en tydelig Lugt af Ozon.

Permanganatets Anvendelser til Fremstilling af forskellige Manganforbindelser vil blive omtalt under Beskrivelsen af disse i senere Afhandlinger, af hvilke den første særlig vil omhandle Betingelserne for Dannelsen af Manganets Aluner.

Den kgl. Veterinær- og Landbohøjskoles kemiske Laboratorium.
Januar 1900.