

Undersøgelser over Manganforbindelser.

II.

Manganiacetat og Manganets Aluner.

Af

Odin T. Christensen.

(Meddelt i Mødet den 12. Januar 1900.)

I 1883 har jeg i en Afhandling «Bidrag til Kundskaben om Manganets Ilter»¹⁾ beskrevet Manganiacetat og angivet en Fremstillingsmaade for dette Salt. Det var mig dengang væsentligst om at gøre at paavise Iseddikens Indvirkning paa Manganellemilte og at give en Beskrivelse af det derved dannede Produkt. Allerede da viste Acetatet sig brugbart til Fremstilling af enkelte andre Manganisalte, men jeg havde dog ikke Anledning til at fremstille det i særlig betydelig Mængde, og jeg rensede det kun ved Udvadskning med Iseddike, idet jeg ikke forsøgte nogen Omkrystallisation af Saltet.

Da Manganiacetat imidlertid ved mine senere Undersøgelser har vist sig at være særlig anvendeligt til Fremstilling af mange Manganforbindelser, har jeg paany gennemarbejdet den tidligere Fremstillingsmaade og er ved at foretage enkelte mindre, men væsentlige Ændringer i denne naaet til at fremstille Acetatet i betydelig Mængde, ligesom det ogsaa er lykkedes at rense det

¹⁾ Kgl. d. Vidensk. Selsk. Skrifter, 6. Række, Bd. 2, S. 133.

ved Omkrystallisation. Tillige har jeg fundet en anden Fremstillingsmaade for det, som er særlig anvendelig, naar man hurtigt vil tilvejebringe det ved Hjælp af let tilgængelige Raamaterialier. Som Udgangspunkt for den første Fremstillingsmaade benytter jeg ligesom tidligere Manganmellemiltehydrat. Dette fremstiller jeg tildels efter Otto's Methode¹⁾ af Manganoveriltehydrat og en ammoniakalsk, salmiakholdig Opløsning af Klormangan.

I det følgende skal jeg fuldstændig beskrive Fremgangsmaaden, idet jeg først anfører en hurtig Fremstillingsmaade for det Manganoveriltehydrat, der benyttes.

Manganoveriltehydrat.

Dette tilvejebringes efter Ligningen $Mn_2O_7 + 3MnO = 5MnO_2$ ved Indvirkning af Manganacetat paa Kaliumpermanganat i eddikesur Vædske: begge disse Salte benyttes i den Tilstand, hvori de gaa i Handelen.

79 Gram Kaliumpermanganat opløses i mindst 1500 Ccm. varmt Vand; til den varme Opløsning sættes under Omrøring efterhaanden en varm Opløsning af 180 Gr. krystalliseret Manganacetat (som indeholdt ca. 23 pCt. Mn)²⁾ i mindst 2 Liter Vand, hvortil iforvejen er føjet en rigelig Mængde konc. Eddikesyre. Herved udfældes øjeblikkeligt et Manganoveriltehydrat. Dette udvadskes først ved Dekantering, dernæst paa Filter med varmt Vand. Til Brug ved andre Formaal lufttørres det, men skal det anvendes til Fremstilling af Manganiacetat, bevares det under Vand, efter at man iforvejen har udrørt det omhyggeligt hermed, saaledes at der ingen sammenklumpede Masser findes i Blandingen.

¹⁾ Liebigs Annaler **93**, 372.

²⁾ Det anvendte Acetat var fra E. de Haën, List, Hannover.

Manganmellemiltehydrat

fremstiller jeg af det ovenanførte Overiltehydrat paa følgende Maade (tildels efter Otto's Methode):

250 Gram afvandet Manganoklorid eller saa meget vandholdigt Klorid, som svarer hertil, opløses i rigeligt Vand: til denne Opløsning sættes ca. 200 Gram trubleret Salmiak, og naar alt er opløst, tilføjes under Omrøring et Overskud af Ammoniakvand. Den ammoniakalske Opløsning opvarmes, og til den varme Opløsning sættes nu det ovenfor beskrevne, med Vand omhyggelig udrørte Manganoveriltehydrat i mindre Portioner ad Gangen og under fortsat Omrøring og Opvarmning. Bundfaldets mørke Farve bliver efterhaanden ændret til kanelbrun, idet Overiltehydratet forener sig med Manganohydroxyd til Manganmellemiltehydrat. Tilsætter man for meget Overiltehydrat, vil Bundfaldet tilsidst igen have en mørk Farve, som holder sig, selv naar Opvarmningen fortsættes. Man tilsætter i saa Fald til den stadigt opvarmede ammoniakalske Vædske en Opløsning af Manganoklorid, indtil Bundfaldet efter fortsat Opvarmning atter har antaget den rette kanelbrune Farve.

Det saaledes vundne Manganmellemiltehydrat udvadskes med Vand ved Dekantering og Filtrering. Skal det anvendes til andre Formaal, kan det lufttørres, men til Brug ved Fremstillingen af Manganiacetat benyttes det i vaad Tilstand, som nedenfor nævnt.

Manganiacetat.

Iste Methode. I Stedet for som tidligere ¹⁾ at lade Iseddiken indvirke paa lufttørret Manganmellemiltehydrat eller paa glødet Manganmellemilte, benytter jeg nu det ovenfor nævnte vaade Manganmellemiltehydrat til Fremstilling af Acetatet.

Det under Vand staaende, udvadskede Manganmellemilte-

¹⁾ l. c.

hydrat udvadskes paa Sugefilter først en enkelt Gang med Vand, derpaa et Par Gange med 96 pCt. holdig Alkohol, og slutteligt fortrænges Alkoholen ved Gennemsugning af noget Iseddike, indtil det gennembløbende Filtrat begynder at antage en tydelig brun Farve. Hydratet bringes da over i en Porcellænsskaal og udrøres her ved almindelig Temperatur med en rigelig Mængde Iseddike til en tynd Velling; man omrører Blandingen jevnligt i den første Timestid, senere af og til. I Løbet af faa Timer mærkes Syrens Virkning kendeligt derpaa, at Blandingen bliver mere og mere tyk, og hvis der ikke har været anvendt et altfor stort Overskud af Iseddike, vil det hele den følgende Dag være stivnet til en sammenhængende Masse, som bestaar af en Blanding af Mangani- og Manganoacetat. Lader man denne Masse, efter at den er brudt i Stykker, tørre ved almindelig Temperatur, bemærker man, at Manganoacetat udvittrer paa Overfladen. Det vundne Raaprodukt knuses og opvarmes derpaa med et stort Overskud af Iseddike, indtil der er dannet en meget mørk Opløsning; denne filtreres, og til Filtratet sættes under Omrøring nogle Ccm. Vand¹⁾. Efter nogle Dages Henstand udkrystalliserer alt Manganiacetat; foregaar Krystallisationen for langsomt, tilsætter man yderligere lidt Vand under Omrøring og gnider med en Glasstang mod Glassets Sider. Derved fremskyndes Krystallisationen ofte betydeligt. Det udkrystalliserede Salt udvadskes med Iseddike. Udbyttet er meget rigeligt, og man kan arbejde med saa store Mængder, som ønskes.

Det saaledes vundne Produkt tørres i stærkt Lufttræk eller over brændt Kalk og omkrystalliseres derefter paa følgende Maade, hvorved det renses for noget Manganoacetat:

75 Gram Manganiacetat opvarmes med 500 Ccm. Iseddike, indtil alt er opløst; Opløsningen filtreres ned i et Bægterglas; efter Afkøling tilsættes 10 Ccm. Vand under Omrøring, og det hele henstilles til næste Dag. I Regelen vil der da være be-

¹⁾ 10—20 Ccm. Vand for hver Liter Opløsning.

gyndt en Udkrystallisation paa Glassets Sider; der tilsættes nu igen 5—10 Ccm. Vand under Omrøring og Gnidning med en Glasstang mod Glassets Vægge. I Løbet af nogle Dage vil efter daglig Omrøring alt Manganiacetat være udkrystalliseret, og Moderluden være næsten farveløs. Det udkrystalliserede Acetat udvadskes med noget Iseddike for Sugeren og suges saa tørt som muligt, hvorefter det tørres over brændt Kalk.

Det fremgaar af det anførte, at de væsentligste Modifikationer i den af mig tidligere angivne Fremgangsmaade til Fremstilling af Manganiacetat er følgende:

1) At Manganmellemiltehydrat fremstilles af et frisk tilberedt Manganoveriltehydrat, der faas hurtigt ved Indvirkning af den beregnede Mængde Manganoacetat i eddikesur Opløsning paa en Opløsning af Kaliumpermanganat;

2) at man gaar ud fra frisk fremstillet, ikke tørret, men med Iseddike gennemfugtet Manganmellemiltehydrat, som angribes hurtigere af Iseddike end det tørrede.

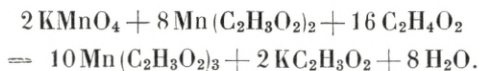
3) at Rensningen af Manganiacetat sker ved Omkrystallisation i Stedet for ved Udvadskning.

2den Methode. Richard J. Meyer og H. Best anfører i en interessant Afhandling «Ueber Mangantrichlorid und Mangantetrachlorid»¹⁾, at man ved Opvarmning af Kaliumpermanganat med Iseddike faar Mangandioxydmanganiacetat, og at Moderluden herfra kan give det af mig fremstillede Manganiacetat.

Hurtigt og nemt faar man Manganiacetat efter det af mig i 1896 angivne Princip for Fremstilling af Manganisalte²⁾ ved Indvirkning af den beregnede Mængde Kaliumpermanganat paa Manganosalt i Nærværelse af Overskud af vedkommende Syre. I det foreliggende Tilfælde lader man Kaliumpermanganat virke paa en Opløsning af Manganoacetat i Iseddike efter Ligningen:

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, 184, 1899.

²⁾ Vidensk. Selsk. Oversigt 1896, 106.



Man arbejder da paa følgende Maade:

Ca. 200 Dele Iseddike opvarmes i en Skaal til henimod Kogning; derpaa tilsættes under Omrøring saameget pulveriseret Manganacetat, som svarer til 13,8 Dele vandfrit $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Naar Acetatet er fuldstændigt opløst, tilsættes efterhaanden 3,1 Dele pulveriseret Kaliumpermanganat, og Opvarmningen fortsættes kort Tid, idet man stadigt omrører Blandingen. Iltningen af Manganosaltet indtræder straks, og Opløsningen bliver mørkebrun. Den bringes over i et Bægerglas og efter Afkøling tilsættes under Omrøring faa Ccm. Vand, hvorefter den henstilles til næste Dag; hvis der da kun har afsat sig lidt krystallinsk Bundfald, tilsættes der atter lidt Vand, og man omrører hurtigt, idet man tillige gnider Glasstangen mod Glassets Vægge. I Løbet af en Timestid er hele Vædsken opfyldt med et krystallinsk Bundfald af Manganiacetat, og ved nogle Timers yderligere Henstand stivner det hele til en Grød. Produktet udvaskes med Iseddike og omkrystalliseres som anført ovenfor under 1ste Methode, hvorefter det tørres over brændt Kalk eller Kaliumhydroxyd.

Den sidstnævnte Methode til Fremstilling af Manganiacetat er sikkert hurtigere end den første, da man slipper for den forudgaaende Fremstilling af Manganoveriltehydrat og Manganmellemilte, men den første har alligevel i flere Henseender sine Fortrin, fordi man dér kun infører Mangan og Eddikesyre i den Proces, ved hvilken Manganiacetat dannes, medens man ved den anden Methode tillige indfører større Mængder Kalium. Vil man undgaa dette, da kan man i Stedet for Kaliumpermanganat benytte Ammoniumpermanganat, fremstillet paa den af mig tidligere angivne Maade. Men det sidstnævnte Salt haves ikke saa nemt til Raadighed som Kaliumsaltet, derfor er det formentlig hensigtsmæssigt at fremstille Manganiacetat efter den første Methode i de Tilfælde, hvor man ønsker et saa rent Udgangs-

materiale som muligt, f. Eks. til Fremstilling af saadanne Manganforbindelser, som skulle være kalifri. I andre Tilfælde vil man med Fordel anvende den anden Methode. Da Manganiacetat efter den ovenfor angivne Methode lader sig omkrystallisere af Iseddike saa godt som uden Tab, vil man sikkert ogsaa ved gentagen Omkrystallisation kunne faa det i fuldstændig ren Tilstand, hvad enten det er fremstillet paa den ene eller paa den anden Maade.

I en tidligere Afhandling har jeg allerede beskrevet de fleste af Manganiacetatets Reaktioner. Saaledes har jeg anført, at det ved Tilsætning af Oxalsyre giver en brun Opløsning, og at dets Opløsning i Iseddike ved Rystning med fast Oxalsyre giver et brunt krystallinsk Bundfald; dette er meget ubestandigt og bestaar vistnok af Manganioxalat.

Her skal tilføjes nogle Oplysninger om Acetatets Forhold overfor Oxalsyre i Nærværelse af Alkalisalte.

Opløser man Manganiacetatet i en vandig Oxalsyreopløsning og tilsætter man straks derpaa en Opløsning af Kaliumacetat, faar Blandingen en smuk, rød Farve; den indeholder da sikkert Kalium-Manganioxalat¹⁾.

Hvis man udrører pulveriseret Manganiacetat med noget 96 pCt. holdig Alkohol, derpaa tilsætter en alkoholisk Opløsning af Oxalsyre, omrører Blandingen og derpaa hurtigt filtrerer den dannede Opløsning ned i en vandig Opløsning af Kaliumacetat (1:4), som stadigt omrøres, da dannes der et smukt penséefarvet krystallinsk Bundfald, som vistnok er identisk med det af Souchay og Lenssen¹⁾ beskrevne krystallinske Kalium-Manganioxalat og maaske med Kehrmanns Salt²⁾.

Samme krystallinske Dobbeltoxalat faas endnu lettere, naar man til 30 Ccm. af en 25 pCt. holdig Opløsning af normalt Kaliumoxalat, hvortil er føjet et Par Draaber Oxalsyreopløsning, under Omrøring tilsætter 5 Gram pulveriseret Manganiacetat.

¹⁾ Souchay og Lenssen, Liebigs Annaler **105**, 254, 1858.

²⁾ Kehrmann, Berichte **20**, 1595, 1887.

Efter at Omsætningen har fundet Sted, tilsættes 10 Ccm. Vand. Man har da en Opløsning af dyb rød Farve, som ved langsom Tilsætning af et næsten lige saa stort Rumfang 96 pCt. holdig Alkohol under stadig Omrøring og derpaa følgende Henstand i Mørke giver et smukt krystallinsk Bundfald. Dette kan frafiltreres for Sugerens og vadskes et Par Gange med lidt halvfortyndet Alkohol. Udbyttet er 6—7 Gram. Produktet er højst ubestandigt i Lyset og mister deri snart sin Farve. I en senere Afhandling vil dette Salt blive nærmere beskrevet. Den røde Opløsning, der dannes ved Tilsætning af Kaliumacetat til en Opløsning af Manganiacetat i en vandig Oxalsyreopløsning, er i høj Grad følsom for Lysets Paavirkning; stiller man den i direkte Sollys, begynder der snart en livlig Kulsyreudvikling, idet Vædsken samtidigt affarves. I spredt Dagslys foregaar Sønderdelingen meget langsommere, men selv i Mørke vil Blandingen efter længere Tids Forløb være fuldstændig affarvet.

Opløsningen kan muligvis anvendes til Maaling af Lysets kemiske Virkninger.

Ogsaa et Natrium-Manganioxalat kan dannes, men er paa Grund af Natriumoxalatets Tungtopløselighed vanskeligt at faa i ensartet Tilstand. Opløser man Manganiacetat i en Oxalsyreopløsning ved almindelig Temperatur, og tildrypper man derpaa en Opløsning af Natriumacetat, faar man tilsidst en Opløsning, der har samme smukke røde Farve som den ovennævnte Opløsning af Kaliumdobbeltsaltet. Ved Tilsætning af noget Alkohol under Omrøring giver den røde Opløsning et krystallinsk Bundfald, der under Mikroskopet viser sig som en Blanding af farveløse Krystaller (Natriumoxalat) og smukke, røde, tavleformede Krystaller, formentlig Natrium-Manganioxalat.

Manganiacetatets Forhold overfor andre Reagenser vil fremgaa af de Anvendelser, der i nærværende og senere følgende Afhandlinger gøres deraf til Fremstilling af andre Manganforbindelser. Særlig til Fremstillingen af andre Manganforbindelser egner det sig fortræffeligt, fordi Eddikesyren let lader sig ud-

drive af andre Syrer, og fordi man, da Saltets Sammensætning er bekendt og er nogenlunde konstant, kan arbejde med nøjagtigt beregnede Mængder.

I nærværende Arbejde skal dets Anvendelse til Fremstilling af Manganets Aluner særlig beskrives.

Manganets Aluner.

Saa vel i mit i 1883 offentliggjorte Arbejde «Bidrag til Kundskaben om Manganets Ilter»¹⁾ som i en i 1896 offentliggjort Afhandling «Om Dannelsen af Manganforbindelser»²⁾ har jeg anført flere Forsøg paa at fremstille Kalium- og Ammoniumaluner af Mangan, uden at dette kunde lykkes mig, hverken paa den af Mitscherlich angivne Maade eller ad anden Vej. Ved at arbejde efter Mitscherlichs Forskrift faar man ganske vist et krystallinsk Produkt, hvis Farve stemmer med hans Angivelser, men det har ikke $24\text{H}_2\text{O}$ saaledes som Alunerne (se derom senere), og det indeholder ofte foruden Manganisalt tillige Manganosalt. I den sidste af de ovennævnte Afhandlinger fremhævede jeg det som en Mulighed, at det kunde lykkes at fremstille de nævnte Aluner ved Modifikationer i de forsøgte Metoder, naar man saa hen til de smukke Resultater, som Marshall³⁾ og Piccini⁴⁾ havde naaet henholdsvis med Koboltalun og Vanadinalun.

Stillingen var den, at Mangan syntes lige saa utilbøjeligt til at danne en Kaliumalun som Titan, hvis Kaliumalun Ebelmen⁵⁾ forgæves havde forsøgt at fremstille. I hvert Fald var det afgjort, at det maatte have beroet paa et fuldstændigt Træf og

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.

³⁾ J. chem. soc. **59**, 760, 1891.

⁴⁾ Z. f. anorg. Chem. **11**, S. 106, 1896.

⁵⁾ Ann. chim. phys. [3] **20**, 394, 1847.

tilfældig heldige Forsøgsbetingelser, hvis Mitscherlich havde haft en Kalium-Manganalun med $24\text{H}_2\text{O}$ i Hænde.

Det lykkedes da i 1898 Piccini¹⁾ at vise, at Titan kunde bringes til at danne en Cæsiumalun, og han paapegede tillige, at Cæsium- og Rubidiumsulfat ere de bedste Reagenser til Paavisning af et Sulfats Tilbøjelighed til at danne Aluner, fordi Cæsium- og Rubidiumalunerne i Almindelighed er langt tungere opløselige end Kalium- og Ammoniumalunerne. Til Bevis herpaa kunde han tillige godtgøre, at Mangan danner en Cæsiumalun, og han har i en senere Afhandling²⁾ gjort nærmere Rede for Fremstillingen af dette Salt og dets væsentligste Egenskaber.

I det følgende skal jeg meddele Resultaterne af mine fortsatte Undersøgelser over Fremstillingen af Manganets Aluner.

Cæsium-Manganalun.



Piccini's Fremgangsmaade til Fremstilling af denne Forbindelse ved Elektrolyse af en svovlsur Opløsning af Mangano-sulfat og Cæsiumsulfat ved meget svag Strøm (ca. 50 Milliampère) og forholdsvis lav Temperatur har jeg prøvet, og jeg kan fuldstændig bekræfte Rigtigheden af hans Angivelse.

Ved fortsatte Forsøg har jeg med stor Fordel anvendt det ovenfor anvendte Manganiacetat til Udgangspunkt for Fremstillingen af Cæsium-Manganalun. Det bliver derved muligt at fremstille dette Salt i saa stor Mængde som ønskes og i Løbet af kort Tid. Man arbejder paa følgende Maade:

5,3 Gram (∴ ca. $\frac{1}{100}$ Grammolekul) Manganiacetat opløses ved almindelig Temperatur i 30 Ccm. af en Svovlsyre, som er tilberedt ved Blanding af 1 Rf. konc. Svovlsyre med 3 Rf. Vand og iforvejen er afkølet til almindelig Temperatur; til denne Opløsning sættes under Omrøring en Opløsning af 3,6 Gram (∴ ca. $\frac{1}{100}$ Grammolekul) Cæsiumsulfat i 10 Ccm. af den nævnte

¹⁾ Z. f. anorg. Chem. **17**, 355, 1898.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 20, S. 12, 1899.

Svovlsyre. Blandingen bringes i en lille Glasskaal, som henstilles ved en Temperatur fra $\div 2$ til $\div 5^{\circ 1}$); paa en Frostdag stillede jeg den i det fri Natten over ved denne Temperatur og forefandt den næste Dag smukke og veludviklede oktaedriske Krystaller af den ønskede Alun i meget rigelig Mængde. Endnu hurtigere foregaar Krystaldannelsen, naar man stiller Skaalen med Opløsningen ned i en med Laag og Termometer forsynet Metalbeholder, som anbringes inden i en anden, isoleret Beholder, hvori kommes saa meget fast Kulsyre, at Temperaturen i den inderste Beholder efterhaanden synker til $\div 20 - \div 25^{\circ}$ og derpaa atter langsomt stiger. Der medgaar ikke ret meget Kulsyre hertil. Anvender man for meget Kulsyre, gaar Temperaturen i den indre Beholder ned til $\div 30$ til $\div 40^{\circ}$, hvilket ikke er nødvendigt. I Løbet af to Timer udkrystalliserede paa denne Maade en betydelig Mængde Cæsium-Manganalun i Oktaedre, hvis Kantlængde var 4—5 Millimetre. Disse Krystaller vare meget bløde og dannede, da de bleve bragte ud af Skaalen, en Krystalgrød af smaa Oktaedre.

Det er en Selvfølge, at man kan arbejde med langt større Mængder Manganisalt og Cæsiumsulfat end her er anført.

At man ogsaa kan opnaa et Resultat ved at gaa ud fra de røde Opløsninger, som dannes ved Indvirkning af Svovlsyre paa højere Manganiliter, følger af sig selv, men den oven anførte Methode er absolut at foretrække, fordi man nøjagtigt kan beregne den fornødne Mængde af Mangani- og Cæsiumsalt, som man skal tage i Arbejde, og fordi Manganiacetatet øjeblikkeligt opløses i Svovlsyren, medens denne virker meget langsommere paa de højere Iiter, tilmed ofte under samtidig Dannelse af noget Manganosalt.

Ønsker man i Løbet af faa Minutter at demonstrere Dan-

¹⁾ Naar man først opløser Cæsiumsulfatet i 20—30 Cem. af den nævnte Svovlsyre og derpaa hælder denne Opløsning paa Manganiacetatet, faar man en stærkere Opløsning, der giver Alunkrystaller ved 24 Timers Henstand ved $0 - 5^{\circ}$.

nelsen af Cæsium-Manganalun, da bringer man lidt af den ovennævnte svovlsure Opløsning af Manganiacetat og Cæsium-sulfat i en lille Platinskaal og stiller denne direkte i lidt fast Kulsyre, som blandes med lidt Æther; naar man da omrører stadigt, vil der i Løbet af nogle Minutter begynde en rigelig Udskillelse af finkrystallinsk, koralrødt Cæsium-Manganalun; fortsætter man Afkølingen og Omrøringen, vil næsten alt Mangan tilsidst udskilles af Opløsningen som Alun; Blandingen bliver ganske tykflydende, og Bundfaldet indeholder tillige et krystalliseret Svovlsyrehydrat, som dog atter smelter, naar Temperaturen begynder at stige over $\div 30^{\circ}$. Man kan da frasuge Bundfaldet paa en ved Hjælp af fast Kulsyre afkølet Tragt og tørre det paa porøst Porcellæn.

Det paa de to førstnævnte Maader vundne, mere storkrystallinske Produkt bringes ud paa en porøs Porcellænsplade; naar denne har indsuget Hovedmængden af den vedhængende Moderlud, bringes Krystallerne over mellem to porøse Porcellænsplader og presses mellem disse i et Par Timer. Derpaa bringes de straks i et Glas med tætsluttende Prop.

Allerede Piccini har angivet, at man til Fremstilling af særlig vel udviklede Krystaller maa lade Krystallisationen foregaa meget langsomt ved $5-10^{\circ}$.

Cæsium-Manganalun er i finkrystallinsk Tilstand koralrød, i større Krystaller, naar disse ere dannede ved $0-5^{\circ}$, næsten granatrød. Ligesom andre opløselige Manganisalte sønderdeles den straks af Vand under Udskillelse af Manganhydroxyd; af kold Saltsyre opløses den med brun Farve, idet der dannes Manganiklorid. Den smelter i sit Krystalvand allerede ved ca. 40° , som Piccini angiver, men allerede noget under denne Temperatur begynder den at spaltes, hvilket viser sig ved, at den koralrøde Farve efterhaanden taber sig, idet Stoffet bliver brunsort. Dette ses allerede, naar man i nogen Tid holder Krystalpulveret i den varme Haand. I et vel tillukket Glas, som er nogenlunde fyldt med Stoffet, holder dette sig ganske

godt; henligger Cæsium-Manganalun derimod i Luften ved almindelig Stuetemperatur, forandres den efterhaanden og taber langsomt i Vægt, idet den mister noget Vand. I hvor høj Grad denne Forandring foregaar, synes at være afhængigt af Luftens Fugtighedsgrad.

Cæsium-Manganalun opløses i fortyndet Svovlsyre (2: 1 Rf. H_2SO_4 + 3 Rf. Vand) med vinrød Farve; er Svovlsyren noget stærkere (1 Rf. : 1 Rf.), bliver Opløsningens Farve mere violetrød.

Oxalsyre opløser Cæsium-Alun med brun Farve ved almindelig Temperatur; sætter man Kaliumacetat til denne Opløsning, bliver den smuk rød (se Side 7).

Den koralrøde, finkrystallinske Cæsium-Manganalun skifter straks Farve, naar den omrystes med Iseddike; tilsyneladende gaar der intet i Opløsning, men Krystalpulveret bliver mørkebrunt. Henstilles det nogle Timer med Iseddike og bringes det derefter paa Filter og lufttørres (efter Udvadskning med noget Iseddike), har det omtrent samme Farve som rødt Fosfor. Et saadant Produkt viste ved Analyse et Indhold af 18,69 pCt. MnO , 1,65 pCt. virksomt Ilt og 34,72 pCt. SO_3 , medens Cæsium-Manganalun indeholder 11,91 pCt. MnO , 1,34 pCt. virksomt Ilt og 26,9 pCt. SO_3 . Alunen er altsaa fuldstændig forandret ved Iseddikens Indvirkning; at den derved mister noget Krystalvand, er jo meget rimeligt.

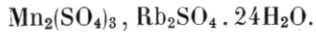
Analyse af krystallinsk Cæsiumalun:

0,957 Gram brugte efter Behandling med Jodkalium og Saltsyre 16,0 Ccm. $\frac{2}{10}$ normal Natriumthiosulfatopløsning svarende til 0,0128 Gram virksomt Ilt eller 1,34 pCt.
 0,8657 Gram gav efter Opløsning i Saltsyre, Inddampning, Fældning med Ammoniumkarbonat og Glødning af Bundfaldet 0,1108 Gram Mn_3O_4 svarende til 0,0799 Gr. Mn eller 9,23 pCt.
 0,738 Gram gav efter Opløsning i Saltsyre, Fældning med Klorbaryum o. s. v. 0,5830 Gr. $BaSO_4$ svarende til 0,20015 Gram SO_3 eller 27,11 pCt.

	Beregnet	Fundet
Mn	9,23	9,23
SO ₃	26,90	27,11
virksom O . .	1,34	1,34

Det fremgaar af den ovenfor givne Beskrivelse af Cæsium-Manganalun, at denne kun eksisterer ved Temperaturer, som ligge under 40°, ja at den endog begynder langsomt at sønderdeles ved noget over almindelig Temperatur. Naar Cæsiumforbindelsen, som er den tungestopløselige, er saa ubeständig, maatte man paa Forhaand vente, at Rubidium-Manganalun vilde begynde at afgive Vand ved en endnu lavere Temperatur, og at Kalium- og Ammoniumalun allerede vilde afgive en Del af deres Krystalvand ved en Temperatur, der laa under den almindelige, og saaledes ikke vilde eksistere med 24H₂O ved almindelig Stuetemperatur.

De Forsøg, som jeg hidtil har anstillet paa Fremstillingen af disse Aluner, og for hvilke der i det følgende skal gøres Rede, har indtil videre bekræftet disse Formodninger. Det kan med fuld Sikkerhed godtgøres, at Rubidium-Manganalun eksisterer, men den afgiver hurtigt sit Krystalvand under almindelig Stuetemperatur (18—20°). At Ammonium- og Kalium-Manganalun i hvert Fald eksistere ved lav Temperatur, vil ogsaa fremgaa af det følgende, men ingen af disse to Aluner har jeg endnu faaet i en saadan Tilstand, at jeg har kunnet analysere dem fuldstændigt, inden de vare sønderdelte; de kan med Lethed fremstilles i stor Mængde ved lav Temperatur; ved almindelig Temperatur har jeg hidtil ikke kunnet bevare dem. Det er mig derfor ogsaa af denne Grund uforstaaeligt, at Mitscherlich skulde have faaet disse to Aluner med 24H₂O ved Inddampning af en svovlsur Opløsning af de blandede Sulfater ved lempelig Opvarmning og derpaa følgende Henstand af Opløsningen.

Rubidium-Manganalun.

Denne Alun fremstilles af Manganiacetat, Rubidiumsulfat og Svovlsyre.

2,66 Gram Rubidiumsulfat opløses i 30 Ccm. fortyndet Svovlsyre (1 Rf. H_2SO_4 + 3 Rf. Vand); den dannede Opløsning holdes paa 5,36 Gram pulveriseret Manganiacetat, og man omrører Blandingen, indtil det sidstnævnte Salt er opløst, hvilket sker hurtigt ved almindelig Temperatur. Opløsningen henstilles derpaa i den ovenfor under Cæsium-Alun beskrevne Metalbeholder, som afkøles ved fast Kulsyre til omtrent $\div 30^\circ$ i et Par Timer, eller man anbringer den i en Platinskaal i en Blanding af fast Kulsyre og Æther, idet man i sidste Tilfælde omrører jevnligt. Der vil da efterhaanden udskille sig en rigelig Mængde Rubidium-Manganalun, som et koralrødt finkrystallinsk Pulver; Produktet vil, hvis det er dannet ved Temperaturer under $\div 30^\circ$, indeholde noget krystalliseret Svovlsyrehydrat. Man kan ikke fjerne den vedhængende Moderlud ved at brede det vaade Krystalpulver ud paa en porøs Porcellænsplade ved almindelig Temperatur, thi det smelter da straks i sit Krystalvand og opløses i den vedhængende Syre. Det er dog lykkedes mig at skaffe mig Produktet i en saadan Tilstand, at jeg kunde bestemme den virksomme Iltmængde og Manganmængden deri. Man kan nemlig filtrere det koralrøde Bundfald fra Moderluden paa Sugetrakt med Skivefilter, naar Tragten under Filtreringen er omgivet af et større konisk Hylster, og Mellemlummet mellem Hylstret og Tragten fyldes med fast Kulsyre. Naar Moderluden paa denne Maade er frasuget, bredes Krystalpulveret ud paa en ved Kulsyre afkølet porøs Porcellænsplade; straks naar denne har indsuget den endnu vedhængende Fugtighed maa Produktet analyseres, thi ved almindelig Stuetemperatur bliver det hurtigt mørkebrunt og afgiver sit Krystalvand, hvilket ved Cæsium-Manganalun først skete ved 40° .

0,906 Gram brugte efter Behandling med Jodkalium og Saltsyre 16,1 Ccm. $\frac{2}{10}$ normal Natriumthiosulfatopløsning, svarende til 0,01288 Gram virksom Ilt eller 1,42 pCt.

1,113 Gram gav efter Opløsning i Saltsyre, Inddampning, Fældning med kulsur Ammoniak og videre Behandling paa sædvanlig Maade 0,1510 Gram Mn_3O_4 , svarende til 0,1088 Gram Mangan eller 9,78 pCt.

	Beregnet	Fundet
Mn	10,03	9,77
virksom Ilt	1,46	1,42

Saa vel efter Produktets Udseende, som var ganske lig Cæsium-Aluns, som efter de to udførte Bestemmelser er der ingen Tvivl om, at det fremstillede Produkt har været Rubidium-Manganalun. Det er sandsynligt, at det vil lykkes at faa denne Alun i større Krystaller ved at henstille den ovennævnte Opløsning i et Døgn ved stræng Frost, antagelig ved en Temperatur mellem $\div 10$ og $\div 20^\circ$. Saadanne Krystaller ville da være hurtigere at tørre ved lav Temperatur.

Kalium-Manganalun.

Efter Udfaldet af Forsøgene paa Fremstilling af Rubidium-Manganalun var det at vente, at Fremstillingen af Kalium-Manganalun vilde frembyde de samme eller snarere endnu større Vanskeligheder med Hensyn til Tilvejebringelsen af et blot nogenlunde tørt Produkt, som kunde benyttes til Analyse. Resultatet af mine Forsøg har da ogsaa været, at det er let nok ved lav Temperatur at fremstille et Produkt, som utvivlsomt efter sit Udseende er Kalium-Manganalun, men at det ikke endnu er lykkedes mig at skaffe Produktet i en saadan Tilstand, at jeg har kunnet analysere det.

Man faar Kalium-Manganalun, idet man opløser 1,74 Gram pulveriseret Kaliumsulfat i 10—15 Ccm. af den ovenfor nævnte fortyndede Svovlsyre (1 Rf. H_2SO_4 + 3 Rf. Vand) og derpaa blander denne Opløsning med en Opløsning af 5,36 Gram pulveriseret

Manganiacetat i 30 Cc. af samme Svovlsyre, hvorefter Blandingen bringes i en Platinskaal, som stilles i en Blanding af fast Kulsyre og Æther. Man omrører Blandingen jevnligt. Der udskiller sig da tilsidst en rigelig Mængde af et krystallinsk Bundfald, som efter Fraholdning af Moderluden viser sig at have ganske samme Farve som den finkrystallinske Cæsium-Manganalun; stiller man Bundfaldet sammen med Moderluden hen i kort Tid ved almindelig Temperatur, opløses det atter fuldstændigt i denne. Bundfaldet indeholder foruden Kalium-Manganalun tillige det S. 434 (12) omtalte krystalliserede Svovlsyrehydrat, saa længe Temperaturen er under $\div 30^\circ$. Derfor iagttager man ogsaa, naar man bringer det paa den S. 437 (15) omtalte ved fast Kulsyre afkølede Suge-tragt, at det i Begyndelsen fylder meget, men under Filtreringen svinder ind. Naar man efter Frasugning af Moderluden udvasker med afkølet Svovlsyre af den ovenfor anvendte Styrke eller naar man forsøger at bringe Stoffet paa en afkølet porøs Porcellænsplade, flyder det straks hen, og det er, som ovenfor sagt, endnu ikke lykkedes mig at faa Produktet i en saadan Tilstand, at det egnede sig til Analyse; jeg tvivler imidlertid ikke om, at dette vilde kunne lade sig gøre, naar man kunde indrette sig paa at foretage hele Præparationen i et Rum, som var afkølet til lav Temperatur, eller naar man kunde henstille Opløsningen, hvori Alunen dannes, til langvarig og langsom Krystallisation ved en Temperatur mellem $\div 20^\circ$ og $\div 30^\circ$, hvorved man formentlig vilde faa større Krystaller, som lettere lode sig befri for Moderlud ved samme lave Temperatur og derpaa kunde afvejes straks. Et saadant Forsøg agter jeg ved Lejlighed at anstille.

At ogsaa Thallium danner en til de ovenomtalte Forbindelser svarende Thallo + Manganalun, som fremstilles af Thallosulfat, Manganiacetat og fortyndet Svovlsyre (1 Rf. : 3 Rf.) ved lav Temperatur og danner et koralrødt Krystalpulver,

har jeg overbevist mig om. Efterhaanden synes en svovlsur Opløsning af denne Forbindelse at spaltes, idet der dannes Manganosulfat og Thallsulfat.

Ammonium-Manganalun.



Ogsaa denne Forbindelse dannes af Manganiacetat, Ammoniumsulfat og Svovlsyre ved lav Temperatur, men er ved almindelig Temperatur næsten lige saa ubestandig som Kaliumforbindelsen. Den faas paa følgende Maade:

1,32 Gram Ammoniumsulfat opløses i 30 Ccm. fortyndet Svovlsyre (1 Rf. H_2SO_4 + 3 Rf. Vand); denne Opløsning sættes ved almindelig Temperatur til 5,36 Gram pulveriseret Manganiacetat, som ved Omrøring opløses deri. Den dannede Opløsning bringes i en Platinskaal, som afkøles i en Blanding af fast Kulsyre og Æther; ved $\div 30^\circ$ til $\div 40^\circ$ udskiller der sig, naar Opløsningen omrøres, et koralrødt krystallinsk Bundfald, der ganske ligner Cæsiumalun. Man kan ikke frafiltrere Bundfaldet ved almindelig Temperatur, thi det gaar da atter i Opløsning i Moderluden paa Filtret. Derimod er det lykkedes mig at befri det saa godt som fuldstændigt for Moderlud paa følgende Maade:

En porøs Porcellænsplade anbringes i den S. 433 (11) omtalte, ved fast Kulsyre afkølede »Kølekasse»; Temperaturen i denne holdes ved $\div 25$ til $\div 30^\circ$ (ikke lavere). Naar Pladen har været anbragt i Kassen i ca. 1 Time, udbredes det krystallinske Bundfald, som med den vedhængende Moderlud danner en tyk Vælling, hurtigt paa Pladen, uden at denne tages ud af Kassen. Laaget lægges hurtigt paa denne, og man vedbliver at holde Temperaturen i Kassen nede paa ca. $\div 25$ til $\div 30^\circ$ (ikke lavere) i ca. 1 Time. Man vil da, naar Kassen aabnes, finde, at Moderluden er suget ned i Porcellænspladen, og at Ammonium-Manganalun ligger som et tyndt, lyst rødligt Overtræk over hele Pladen og kan skræbes

af denne med en Spatel. I samme Øjeblik som Produktet ved almindelig Temperatur bringes fra Pladen over paa et Glas, begynder det at smelte i sit Krystalvand, og i Løbet af faa Minutter danner det en mørk, næsten sort Vædske. Skønt det ikke ved den anførte Behandling kunde være fuldstændigt tørt, afvejede jeg dog øjeblikkeligt, efter at det var fjernet fra Porcellænspladen, noget deraf til en Bestemmelse af Mangan og virksom Ilt.

0,4962 Gram brugte efter Behandling med Jodkalium og Saltsyre 9,7 Ccm. $\frac{2}{10}$ normal Thiosulfatopløsning, svarende til 0,00776 Gram virksom Ilt eller 1,56 pCt. Beregnet 1,66 pCt.

Opløsningen gav derefter ved videre Behandling og Fældning med Ammoniumkarbonat o. s. v. 0,078 Gram Mn_3O_4 , svarende til 0,05618 Gram Mangan eller 11,32 pCt. Beregnet 11,44 pCt.

Det ses, at Manganindholdet og den virksomme Iltmængde svarer saa nær til den beregnede Mængde, som det kan ventes, naar det til Analysen anvendte Produkt ikke er absolut tørt.

Resultatet af de i nærværende Afhandling beskrevne Undersøgelser over Manganets Aluner er altsaa, at disse ganske vist existere, men at de fleste af dem ere overordentlig ubestandige, saaledes at i hvert Fald Kalium- og Ammoniumalun ikke eller i hvert Fald vanskeligt kunne bestaa ved almindelig Temperatur. Cæsium-Manganalun er, som det var at vente, den bestandigste Manganalun, men sønderdeles allerede ved 40° og spaltes langsomt ved Opbevaring i utildækket Tilstand ved almindelig Temperatur.

Som jeg allerede tidligere har fremhævet, lykkedes det ikke at faa Kalium- eller Ammonium-Manganalun paa de af Mitscherlich angivne Maader; at dette ikke lod sig gøre, var en simpel Følge af disse Aluners Ubestandighed ved almindelig Temperatur.

Søger man efter Mitscherlichs Forskrift¹⁾ at fremstille Ammonium-Manganalun, da forløber Præparationen efter Beskrivelsen, men Produktet er ikke Ammonium-Manganalun, hvilket følgende Forsøg viser:

Brunstenhydrat blev udrørt med konc. Svovlsyre til en Vælling, og derpaa blev denne opvarmet under Omrøring med et Thermometer til 140—150°, indtil Iltudviklingen standsede og Blandingen var grøn paa Grund af Dannelsen af Mangani-sulfat. Derefter blev Produktet under Afkøling fortyndet med en afkølet Blanding af 1 Rf. konc. Svovlsyre + 3 Rf. Vand; denne fortyndede Syre tilsættes lidt efter lidt under stadig Omrøring. Til den herved dannede mørkerøde Opløsning blev føjet et Underskud af en kold, mættet Opløsning af Ammonium-sulfat i samme fortyndede Svovlsyre (1 Rf. + 3 Rf.), hvorefter de blandede Opløsninger bleve filtrerede. Filtratet blev ind-dampet ved lempelig Opvarming (ca. 60°) i en Tørrekasse og afkølet langsomt i denne. Der udskilte sig derved tilsyneladende ensartede mørke Krystalgrupper. Krystallerne bleve udbredte paa porøst Porcellæn, og efter at største Delen af den vedhæn-gende Moderlud var trængt ned i dette, bleve de klemte mellem to porøse Porcellænsplader og henlaa mellem disse nogle Timer, hvorefter de bleve analyserede. Produktet var under Mikroskopet, om end ikke fuldstændigt, saa dog næsten ensartet.

0,5507 Gram brugte efter Behandling med Jodkalium og Saltsyre 20,5 Ccm. $\frac{2}{10}$ normal Thiosulfatopløsning, svarende til 0,0164 Gram virksom Ilt eller 2,97 pCt.

0,561 Gram gav efter Opløsning i Saltsyre og Videre-behandling paa sædvanlig Maade, Fældning med Ammonium-karbonat o. s. v. 0,1465 Gram Mn_3O_4 , svarende til 0,10552 Gram Mangan eller 18,80 pCt.

0,9475 Gram gav efter Destillation med Natron 0,051 Gram NH_3 eller 5,38 pCt.

¹⁾ Se Gmelin: Handbuch d. Chemie 4. Aufl., 1844, 2. Bd., S. 665 og S. 660.

0,355 Gram gav efter Opløsning i Saltsyre, Fældning med Klorbaryum o. s. v. 0,530 Gr. BaSO_4 , svarende til 0,18195 Gram SO_3 eller 51,25 pCt.

Det fremgaar af Analysens Resultat, at Produktet aldeles ikke er Ammonium-Manganalun, da denne indeholder 11,44 pCt. Mangan og 33,26 pCt. SO_3 .

Nærmest svarer Analyseresultatet til et Kalium-Manganisulfat, som i Stedet for Alunens 24 Mol. Vand indeholder en langt ringere Vandmængde (4—5 Mol.). Man faar altsaa ganske vist efter Mitscherlichs Methode et Dobbelt-salt af Ammoniumsulfat og Manganisulfat, men det er ingen Alun, da det ikke indeholder 24 Mol. Vand, selv om det dannes ved Henstilling af Opløsningen til Krystallisation under Luftpumpen ved almindelig Temperatur (18—20°). Først ved Afkøling til lav Temperatur giver Opløsningen, ligesom den S. 440(18) omtalte Opløsning, en ensartet Manganalun med $24\text{H}_2\text{O}$. Ved Afdampning af en svovlsur Opløsning af Ammonium-Manganisulfat under Luftpumpen ved almindelig Temperatur har jeg faaet en krystallinsk Skorpe og Krystaller, som syntes at være en Blanding af mere og mindre vandholdigt Dobbelt-salt, deriblandt maaske ogsaa noget Alun. Der findes i de fra ældre Tid foreliggende Meddelelser om Fremstillingen af Kalium- og Ammonium-Manganalun efter Mitscherlichs Methode ingensomhelst Angivelse om, at Krystallisationen skal foregaa ved særlig stærk Afkøling, men særligt om Kalium-Manganalun findes den Forskrift, at man skal inddampe ved svag Varme til Sirupstykkelse og derpaa lade Opløsningen langsomt afkøles¹⁾. Det er denne Forskrift, jeg ovenfor forgæves har fulgt for Ammoniumforbindelsens Vedkommende; Forsøg med Kaliumforbindelsen føre til lignende Resultat, men det er her endnu vanskeligere at faa et ensartet Produkt. Nogen

¹⁾ Gmelin: Handb. d. Chem. 4. Aufl., 1844, Bd. 2, S. 665

Analyse af Mitscherlichs Manganaluner synes, som jeg tidligere har bemærket¹⁾, aldrig at være foretaget.

Ved Piccinis Fremstilling af Cæsium-Manganalun og ved mine ovenfor anførte Undersøgelser, som senere ville blive supplerede, er det imidlertid godtgjort, at Mangan kan danne Aluner ved lavere Temperatur, og dermed maa det tillige være bevist, at Manganiforbindelserne ere overensstemmende med Ferriforbindelserne i deres Bygning, hvorfor der ikke er særlig Grund til at give Manganiforbindelserne nogen anden Konstitutionsformel end Ferriforbindelserne, selv om Mangantveilte let sønderdeles af Syrer.

Videre Undersøgelser om andre Manganisalte ville blive meddelte i de følgende Afsnit, som ogsaa ville omfatte Mangandobbeltsalte af enkelte organiske Syrer.

¹⁾ Vidensk. Selsk. Overs. 1896, 97—98.

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