

### III.

## Ueber die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Uebermangansäure.

Von

H. Aschoff.

(Aus d. Monatsber. d. Königl. Acad. d. Wissensch. zu Berlin.  
30. Juli 1860.)

In den *Comptes rendus* (t. L. No. 14. p. 694 und dies. Journ. LXXX, 122) hat M. T.-L. Phipson als das Resultat zahlreicher Analysen die Mittheilung gemacht, dass das als übermangansaures Kali bekannte Salz nicht die bis jetzt für dasselbe angenommene Zusammensetzung ( $\text{KO, Mn}_2\text{O}_7$ ) habe, sondern dass es, entsprechend dem sauren chromsauren Kali, die wasserfreie saure Verbindung des Kali mit der Mangansäure ( $\text{KO, 2MnO}_3$ ) sei. Obgleich die Untersuchungen Mitscherlich's (Pogg. Ann. XXV, 287 u. f.) die Existenz der Uebermangansäure, ihre Zusammensetzung und die ihrer Salze ausser Frage gestellt haben, so war diese Angabe doch die Veranlassung, einige vergleichende Versuche über die Zusammensetzung der Mangansäure und der Uebermangansäure anzustellen, um so mehr, weil die Isomorphie der mangansauren und schwefelsauren, der übermangansauren und überchlorsauren Salze der einzige Anhaltspunkt für eine Vergleichung der Verbindungen des Chlors, Schwefels und der verwandten Körper mit den Verbindungen des Mangans und anderer Metalle, und für die richtige Festsetzung der Anzahl von Atomen dieser Körper in ihren Verbindungen ist.

1,3539 Grm. übermangansaures Kali wurden durch Salzsäure zerlegt, das Mangan durch Schwefelwasserstoffammoniak als Schwefelmangan gefällt, dieses in Salzsäure gelöst und die kochende Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt; das durch Glühen des Niederschlags erhaltene Manganoxyduloxyd wog 0,661 Grm. = 0,4765 Grm. Mangan oder 35,194 p.C. Das Kali wurde in der vom Schwefel-

mangan abfiltrirten Flüssigkeit durch Eindampfen und Glühen als Chlorkalium bestimmt; das Gewicht desselben betrug 0,637 Grm. = 0,4022 Grm. Kali oder 29,706 p.C.

Die Sauerstoffmenge lässt sich leicht und sicher durch das bekannte Verhalten des übermangansauren Kalis gegen Eisenoxydul ermitteln. Die Lösungen des übermangansauren oder mangansauren Salzes wurden zu diesem Zweck mit einer überschüssiges Eisenoxydul enthaltenden, frisch bereiteten Lösung von metallischem Eisen in Schwefelsäure, oder von reinem oxydfreien schwefelsauren Eisenoxydulammoniak, beide mit hinreichend überschüssiger Schwefelsäure versetzt, gemischt, und dann das noch vorhandene Eisenoxydul durch eine Lösung von übermangansaurem Kali, deren Gehalt durch Eisen, sowie durch Oxalsäure genau so festgestellt war, dass 1 C.C. 0,005 Grm. Eisen oder 0,035 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak entsprach, bestimmt. Bei Einwirkung von Eisenoxydul auf Uebermangansäure entstehen stets Eisenoxyd und Manganoxydul, und zwar ist

1)  $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Mn}}$  und  $10\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}$  und  $8\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}} = 5\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}_3$  und  $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}$  und  $2\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Mn}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}$ ; es oxydiren also 1978,22 Th. übermangansaures Kali 3500 Th. zu Oxydul gelöstes Eisen, also entspricht 1 Theil der Manganverbindung = 1,7693 Th. Eisen oder 12,385 Th. schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak.

2)  $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Mn}}_2$  und  $8\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}$  und  $6\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}} = 4\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}_3$  und  $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}$  und  $2\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Mn}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}$ ; es oxydiren also 1878,22 Th. saures mangansaures Kali 2800 Th. zu Oxydul gelöstes Eisen, also entspricht 1 Th. der Manganverbindung = 1,4908 Th. Eisen oder 10,4356 Th. schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak.

Der grosse Unterschied zwischen den Mengen von Eisenoxydul, welches durch übermangansaures Kali und durch saures mangansaures Kali in Oxyd verwandelt wird, kann also sicheren Aufschluss über die Zusammensetzung des Salzes geben.

1. Versuch. Eine Lösung von 0,404 Grm. übermangansaurem Kali wurde zu einer Lösung von 5,5 Grm. des Eisendoppelsalzes hinzugesetzt; zur völligen Oxydation des Eisenoxyduls waren noch 15 C.C. der auf 0,035 Grm. des

Doppelsalzes titrirten Lösung von übermangansaurem Kali erforderlich, so dass also 4,975 Grm. des Doppelsalzes durch die angewandten 0,404 Grm. oxydirt waren; es entspricht diess für 1 Th. übermangansaures Kali 12,3118 Th. schwefelsauren Eisenoxydulammoniaks.

2. Versuch. 2,2483 Grm. übermangansaures Kali oxydirten das aus 3,9585 Grm. Eisen durch Lösen in Schwefelsäure erhaltene Eisenoxydul.  $2,2483 : 3,9585 = 1 : 1,7606$ .

Auf die Beständigkeit einer aus krystallisirtem übermangansauren Kali bereiteten Werthflüssigkeit hat bereits Luboldt (dies. Journ. LXXVII, 315) aufmerksam gemacht. Ganz anders verhält sich die freies Kali enthaltende Lösung; es findet bekanntlich eine fortwährende Aenderung des Gehaltes derselben statt; sie färbt sich in der Kälte langsam, erhitzt rascher intensiv grün, und sofort zeigt sich diese Farbenänderung, wenn man eine sehr verdünnte Lösung in concentrirte Kalilauge tröpfelt; ein geringer Gehalt der Kalilauge an organischer Substanz ist hier jedenfalls die Ursache. Concentrirtere Lösungen zeigen sich auch gegen Kali beständiger; so hat eine solche mit einer bedeutenden Menge Kali versetzte Lösung sowohl für sich, als auch mit Mangansuperoxyd versetzt (s. Thénard, *Comptes rendus t. XLII, p. 382*) nach zehnwöchentlichem Stehen ihre Farbe nicht geändert; eine gesättigte Lösung kann sogar mit Kalilauge von 1,33 spec. Gew. einige Zeit gekocht werden; bei längerem Kochen, also bei grösserer Concentration der Flüssigkeit, erfolgt die Farbenänderung rasch unter *lebhafter Sauerstoffentwicklung* (s. auch Luboldt a. a. O.). Eine Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat findet hier, bei völligem Abschluss von organischen Substanzen nicht im mindesten statt; beim Erkalten der rückständigen Flüssigkeit scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus, welches sich nach Zusatz von Wasser mit intensivgrüner Farbe vollständig löst. Die Sauerstoffmenge, welche sich bei dieser Operation entwickelt, wurde durch folgende Versuche festgestellt.

1. Versuch. 2,0157 Grm. übermangansaures Kali in der geringsten Menge Wasser gelöst und mit Kalilauge gekocht, bis die Farbenänderung eingetreten war, gab eine

eine Lösung, welche 19,893 Grm. schwefelsaures Eisenoxydulammoniak oxydirte; 2,0157 Grm. übermangansaures Kali oxydiren 24,9644 Grm. des Eisendoppelsalzes; die Differenz zwischen dieser und der nach dem Kochen mit Kali oxydirten Menge, = 5,0714 Grm., ist sehr nahe der fünfte Theil von 24,9644 Grm. Von den 5 Atomen Sauerstoff, welche in der Uebermangansäure die Oxydation bewirken, ist also 1 Atom entwichen.

2. Versuch. 1,4975 Grm. übermangansaures Kali wurden wie beim vorigen Versuche mit Kalilauge erhitzt, indess so, dass das Sauerstoffgas über Wasser aufgefangen und gemessen werden konnte. Es wurden, auf 0° und 760 Mm. Barometerhöhe berechnet, 52,27 C.C. Sauerstoffgas = 0,07494 Grm. statt 0,0757 Grm., welche einem Atom entsprechen ( $1978,22 : 100 = 1,4975 : 0,0757$ ) erhalten. Die Lösung des Rückstandes oxydirte 14,790 Grm. schwefelsaures Eisenoxydulammoniak. 1,4975 Grm. übermangansaures Kali oxydiren 18,5465 Grm. Eisendoppelsalz; die Differenz zwischen dieser und der nach dem Kochen mit Kali oxydirten Menge, = 3,7565 Grm., ist fast genau der fünfte Theil von den 18,5465 Grm.

Das erwähnte bei dieser Operation sich abscheidende krystallinische Pulver lässt sich, aus der Flüssigkeit herausgenommen, auf einem Ziegelstein unzersetzt trocknen. Es ist reines mangansaures Kali, wie sich aus folgender Sauerstoffbestimmung ergibt.

0,1858 Grm. des Salzes, in sehr verdünnter Kalilauge gelöst, oxydirten 1,4575 Grm. schwefelsaures Eisenoxydulammoniak.

$\dot{K}\ddot{Mn}$  und  $4\dot{F}\ddot{e}\ddot{S}$  und  $4\ddot{S} = \dot{K}\ddot{S}$  und  $\dot{Mn}\ddot{S}$  und  $2\ddot{F}\ddot{e}\ddot{S}_3$   
 es ist also hier das Verhältniss 1233,54 ( $\dot{K}\ddot{Mn}$ ) : 1400 ( $4\dot{F}\ddot{e}$ )  
 = 0,1858 : 0,2108 Grm. Eisen oder 1,4756 Grm. des Eisendoppelsalzes.

Das mangansaure Kali ist in der concentrirten Kalilauge schwer löslich, daher seine reichliche Abscheidung bei der Reduction des übermangansauren Salzes, welche so einen leichten Weg, sich das reine Salz auch in grösserer Menge darzustellen, bietet. In verdünnter Kalilauge

gelöst lassen sich beim Abdampfen unter der Glocke der Luftpumpe grössere sehr gut ausgebildete Krystalle von der Form des schwefelsauren Kalis erhalten (s. Mitscherlich a. a. O.); ihre Farbe ist so intensiv, dass selbst die kleinsten Krystalle fast schwarz und undurchsichtig erscheinen mit ausgezeichnetem metallischen Glanz, den sie beim Liegen an der Luft bald verlieren, worauf sie matt dunkelgrün erscheinen; ihr Pulver ist dunkelgrün. Die Unbeständigkeit des neutralen mangansauren Kalis ist bekannt; unverändert besteht es in Lösung nur sehr kurze Zeit, und in viel kochendes, völlig luft- und kohlenstoffreies destillirtes Wasser eingetragen, löst es sich sogleich mit violetter Farbe unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat. Dasselbe, was das Wasser bei dem neutralen Salze bewirkt, bewirken Säuren in der alkalischen Lösung; es lässt sich diess am besten bei der Einwirkung der Kohlensäure auf das mangansaure Kali verfolgen, weil diese auf die Lösung des übermangansauren Salzes keinen Einfluss hat. Ein mehrere Stunden lang fortgesetztes Durchleiten von Kohlensäure durch eine Lösung von übermangansaurem Kali bewirkte durchaus keine Zersetzung desselben.

1,8447 Grm. übermangansaures Kali wurden durch Kali zu mangansaurem Salze reducirt und durch die Lösung des Rückstandes wurde Kohlensäure geleitet, bis die Farbe derselben rein violett geworden war; es scheidet sich dabei stets ein braunes Pulver ab, welches vermittelt Filtration durch Asbest von der Flüssigkeit getrennt wurde. Die entstandene Lösung des übermangansauren Kalis oxydirte 15,0479 Grm. schwefelsaures Eisenoxydulammoniak; der braune Niederschlag in eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Eisendoppelsalzes gebracht, oxydirte 3,1605 Grm. desselben. — 1,8447 Grm. übermangansaures Kali liefern durch Zersetzung mit Kali 2,3006 Grm. mangansaures Kali. Setzen wir den Fall, dass das Zerfallen der Mangansäure in Uebermangansäure und Mangansuperoxyd auf die einfachste Weise stattfindet, dass  $3\text{MnO}_3$  in  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  und  $\text{MnO}_2$  zerfallen, so liefern diese 2,3006 Grm. mangansaures Kali 1,2297 Grm. übermangansaures Kali, entsprechend

15,2316 Grm. des Eisendoppelsalzes, und 0,3385 Grm. Mangansuperoxyd, entsprechend 3,0459 Grm. des Eisendoppelsalzes. Der Unterschied zwischen diesen berechneten und den durch den Versuch gefundenen Mengen des oxydirten schwefelsauren Eisenoxydulammoniaks ist ausserordentlich gering; dass unbedeutend mehr Mangansuperoxyd erhalten wurde, rührt jedenfalls nur von der Unmöglichkeit her, organische Substanzen absolut fern zu halten.

Sowohl aus der Bestimmung des Mangans und des Kalis, wie aus der des Sauerstoffs ergibt sich die Zusammensetzung des übermangansauren Kalis als  $\overset{\text{III}}{\text{KMn}}$ .

		Berechnet.	Gefunden.
1 At. Kali	588,86	29,77	29,706
2 „ Mangan	689,36	34,85	35,194
7 „ Sauerstoff	700,00	35,38	35,380
	1978,22	100,00	100,280

Die aus der Formel  $\overset{\text{III}}{\text{KMn}}_2$  berechnete Zusammensetzung:

1 At. Kali	588,86	31,35
2 „ Mangan	689,36	36,69
6 „ Sauerstoff	600,00	31,96
	1878,22	100,00

würde ganz andere Resultate der Analysen erfordern. Wird durch dieselben also zunächst die Existenz und die Zusammensetzung der Uebermangansäure bestätigt, so beweisen sie ferner, dass die Umänderung der violetten Lösung in die grüne des mangansauren Kalis von der Entwicklung von einem Atom Sauerstoff begleitet ist, dass endlich die Umänderung der grünen Lösung in die violette nicht auf die von Phipson angegebene Weise, dass Kohlensäure dem mangansauren Kali ein Atom Kali entzieht ( $2\overset{\text{III}}{\text{KMn}}$  und  $\overset{\text{III}}{\text{C}} = \overset{\text{III}}{\text{KMn}}_2$  und  $\overset{\text{III}}{\text{K}}\overset{\text{III}}{\text{C}}$ ), sondern wie oben angeführt, unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat ( $3\overset{\text{III}}{\text{KMn}}$  und  $2\overset{\text{III}}{\text{C}} = \overset{\text{III}}{\text{KMn}}$  und  $\overset{\text{III}}{\text{Mn}}$  und  $2\overset{\text{III}}{\text{K}}\overset{\text{III}}{\text{C}}$ ) geschieht.

Thénard (*Comptes rendus a. a. O.*) erwähnt kurz die wasserfreie Uebermangansäure, ohne indess ihre Darstellung anzuführen. Nach zahlreichen Versuchen ist es mir gelungen, sie leicht auch in grösserer Menge zu isoliren; es ist nothwendig, vollkommen reines, namentlich von

Chlorverbindungen, welche das käufliche Salz stets enthält durch wiederholtes Umkrystallisiren befreites übermangansaures Kali dazu anzuwenden, weil sonst andere, unten zu erwähnende Erscheinungen sich zeigen. Wöhler (Ann. der Chem. u. Pharm. X, 373) erwähnt, dass beim Uebergiessen grösserer Mengen von übermangansaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure Flammen aus der Masse hervorbrechen und unter Sauerstoffentwicklung Manganoxyd umhergeworfen wird. Vermeidet man jede Erhitzung, und verfährt umgekehrt, so dass man in die durch eine Kältemischung abgekühlte Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew. das übermangansaure Kali nach und nach einträgt, so kann man ohne irgend eine Gefahr der Explosion grössere Quantitäten beider mischen; ich habe auf diese Weise bis zu 20 Grm. übermangansaures Kali auf einmal zur Darstellung der Säure verwendet. Das Salz löst sich leicht und vollständig ohne Gasentwicklung in der Schwefelsäure mit intensiv olivengrüner Farbe auf; gleichzeitig bilden sich ölartige Tropfen, welche in der Flüssigkeit untersinken, also ein bedeutend grösseres specifisches Gewicht als das Schwefelsäurehydrat haben, in reichlicher Menge. Erst nach längerem Stehen, so wie beim gelinden Erwärmen der syrupeichen Flüssigkeit entwickelt sich Sauerstoff, und es scheidet sich eine niedere Oxydationsstufe des Mangans, wahrscheinlich Mangansuperoxyd, ab. Dass in dieser olivengrünen Lösung die Uebermangansäure unzersetzt enthalten ist, sieht man leicht, wenn man sie vorsichtig in Wasser tröpfelt; sie vertheilt sich in demselben mit der violetten Farbe der übermangansauren Salze ohne Trübung. Ganz ebenso verhält sich mangansaures Kali; auch hier ist das Eintragen in die Schwefelsäure völlig gefahrlos; die Lösung findet mit derselben olivengrünen Farbe statt unter gleichzeitiger Abscheidung von Mangansuperoxyd, indem sich die Mangansäure vollständig in dieses und Uebermangansäure zerlegt. Das übermangansaure Silberoxyd, welches leicht frei von Chlorverbindungen zu erhalten ist, zeigt diese Erscheinungen nicht auf dieselbe Weise; es findet hier eine fast vollständige

dige Zersetzung der Uebermangansäure in dem Maasse, wie sie sich ausscheidet, statt.

Die ölartig von der übrigen Flüssigkeit sich abscheidenden und daher mechanisch leicht zu trennenden Tropfen sind die wasserfreie Uebermangansäure. Sie bildet eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, welche bei  $-20^{\circ}$  noch nicht fest wird. Sie ist ausserordentlich unbeständig; der Luft ausgesetzt, steigen fortwährend Bläschen von Sauerstoffgas aus ihr auf, welche durch Fortreissen von Säure in der Luft violette Nebel bilden. Sie zieht gleichzeitig sehr rasch Feuchtigkeit aus der Luft an, und zersetzt sich in der so entstandenen concentrirten Lösung rasch; tröpfelt man sie in Wasser, so löst sie sich allmählich in demselben mit der schönen violetten Farbe ihrer Salze unter Wärmeentwicklung, welche leicht eine theilweise Zersetzung hervorruft. Am deutlichsten zeigt sich letztere Erscheinung, wenn man die Uebermangansäure in einem Reagensglase mit etwa der gleichen Menge Wasser übergiesst; es erfolgt bald eine ausserordentlich lebhaft Gasentwicklung, und die Temperatur steigt allmählich so hoch, dass eine ähnliche Zersetzung wie beim Erwärmen der wasserfreien Säure stattfindet. Auch die mit einer grösseren Menge Wasser bereitete Lösung ist so unbeständig, dass ein einmaliges Abdampfen zur Trockne im Wasserbade genügt, sie völlig unter Sauerstoffentwicklung und Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat zu zersetzen. Dass sie sich in Schwefelsäurehydrat in grösserer Menge ohne Zersetzung mit olivengrüner Farbe löst, folgt schon aus der Beschreibung ihrer Darstellung. Ausserordentlich leicht giebt die wasserfreie Säure beim Erwärmen einen Theil ihres Sauerstoffs ab; in einem mit einer Luftpumpe verbundenen Destillationsapparate liess sie sich im Wasserbade bis zu  $65^{\circ}$  erhitzen, ohne dass sich im luftleeren Raume eine Spur von Dämpfen zeigte; übersteigt die Temperatur des Wasserbades  $65^{\circ}$ , so erfolgt eine heftige mit Feuererscheinung verbundene Detonation unter Zerschmetterung der Gefässe, deren Wandungen mit einer braunen Schicht von Manganoxyd überzogen werden. Es erklärt sich hierdurch die mit Feuererscheinung verbun-



dene Zersetzung des übermangansauren Kalis beim Ueber-giessen mit Schwefelsäure, bei welcher gleichfalls Mangan-oxyd umhergeworfen wird. Eine ganz gleiche Zersetzung rufen alle leicht oxydirbaren Substanzen, namentlich organische hervor; so genügt die einfache Berührung mit Papier; ein Tropfen in eine mit Aether oder Alkoholdampf gefüllte Flasche gebracht, bewirkt Detonation unter Zerschmetterung des Gefässes; dasselbe findet statt, wenn ein Tropfen in einen mit Schwefelwasserstoffgas gefüllten Cylinder gebracht wird. Durch Contact bewirken, wie es auch Thénard erwähnt, feinzerteilte Körper, wie Silberoxyd, Manganoxyd, Mangansuperoxydhydrat etc., dasselbe in der Kälte.

Die Analyse führte ich auf dieselbe Weise wie die des übermangansauren Kalis aus.

1. Versuch. 0,5085 Grm., in eine Glaskugel eingeschlossen, wurden in eine überschüssiges Eisenoxydulsalz enthaltende, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak, die sich in einem Kolben befand, gebracht, der Kolben zugeschmolzen und die Glaskugel durch Schütteln zerbrochen. Die Zerlegung fand also ohne Entweichen von Sauerstoffgas statt; es waren 9,010 Grm. des Eisendoppelsalzes oxydirt. Da 1 At. Uebermangansäure 10 At. Eisenoxydul oxydirt, so entspricht  $(1389,36 : 24500 = 1 : 17,633)$  1 Grm. Uebermangansäure 17,633 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak, also 0,5085 Grm. = 8,968 Grm. des Eisensalzes.

2. Versuch. 0,6445 Grm. Uebermangansäure auf dieselbe Weise behandelt, oxydirten 11,298 Grm. schwefelsaures Eisenoxydulammoniak.  $1 : 17,633 = 0,6445 : 11,366$ .

3. Versuch. Zur Bestimmung des Mangans wurden 0,544 Grm. Uebermangansäure in Wasser gelöst, die Lösung durch Salzsäure zersetzt, und das Mangan kochend durch kohlensaures Natron gefällt. Das Gewicht des durch Glühen des kohlensauren Manganoxyduls entstandenen Manganoxyduloxyds betrug 0,3755 Grm. = 0,2707 Grm. Mangan = 49,76 p.C.

Die Zusammensetzung der Uebermangansäure ergibt sich also:

		Berechnet.	Gefunden.
2 At. Mangan	689,36	49,61	49,76
7 At. Sauerstoff	700	50,39	50,39
	1389,36	100	100,15

Andere Erscheinungen finden statt, sobald das mangansaure oder übermangansaure Kali Chlorverbindungen enthält. Dumas (*Ann. de Chim. et Phys. T. 36, p. 81* im Jahre 1827) hat auf eine dann entstehende flüchtige Manganverbindung aufmerksam gemacht, welche er durch Uebergiessen von übermangansaurem Kali mit Schwefelsäure und Zusatz von Kochsalz erhielt. Er beschreibt sie als grünlich-braunes, bei  $-15$  bis  $20^{\circ}$  zu einer ebenso gefärbten Flüssigkeit condensirbares Gas. Eine Analyse hat er nicht angeführt, doch ist diese Verbindung als der Uebermangansäure entsprechend, aus 2 At. Mangan und 7 At. Chlor zusammengesetzt in den Lehrbüchern angeführt. Die von ihm angegebenen Erscheinungen treten sowohl bei übermangansaurem, wie bei mangansaurem Kali nach Zusatz von Schwefelsäure und Kochsalz hervor, nur schien mir die Flüchtigkeit der Verbindung weniger gross, da namentlich beim gelinden Erwärmen der Mischung bis  $30-40^{\circ}$  die Gefässe mit dem dunkel grünlich-braunen Gase, welches durch die geringste Menge Feuchtigkeit in Uebermangansäure, Mangansuperoxyd und Chlor, höchst wahrscheinlich im ersten Augenblick in Uebermangansäure und Salzsäure zersetzt wird, sich füllen. Kommt daher das Gas mit feuchter Luft in Berührung, so bilden sich sogleich purpurrothe Nebel, die sich an den Gefässwänden ansetzen; höchst wahrscheinlich beruht hierauf die von Personne und Lhermite (*Journ. Pharm. XIX.*) angegebene Isolirung der Uebermangansäure. Der Geruch des Gases ist eigenthümlich, an Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff erinnernd; es wirkt heftig auf die Respirationsorgane, so dass schon die geringste Beimengung von Chlor- oder chlorsauren Verbindungen im übermangansauren Kali auf diese Weise erkannt wird. Leider konnte ich durch Verdichtung des Gases nur sehr unbedeutende Mengen der flüchtigen Verbindung erhalten, so dass eine Analyse, auch wegen des sich gleichzeitig entwickelnden Chlors

nicht möglich war. Den einzigen Anhaltepunkt gewährt hier die sich gleichfalls als ölige Tropfen abscheidende Verbindung, welche, wenn sie keine bestimmte Zusammensetzung hat, doch so viel von der Chlorverbindung enthält, dass ein Schluss auf die Zusammensetzung derselben möglich ist. Sie hat die Farbe und die physikalischen Eigenschaften der Uebermangansäure, stösst aber an feuchter Luft dichte violette Nebel aus; ihre Zersetzung durch Wasser erfolgt bei weitem lebhafter, wie die Lösung der Uebermangansäure, und ist am meisten der des Phosphoroxychlorids vergleichbar; es entweicht dabei stets Chlor durch Einwirkung der gebildeten Salzsäure auf die Uebermangansäure, wesshalb auch sogleich in der Flüssigkeit ein Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat erfolgt. Im Wasserbade erhitzt erfolgt Detonation bei derselben Temperatur wie bei der Uebermangansäure, doch bis dahin entweichen fortwährend die erwähnten grünlichbraunen Dämpfe. Die Analyse habe ich mit den bei der Analyse der Uebermangansäure angegebenen Vorsichtsmaassregeln nach derselben Methode ausgeführt; ich wandte dazu die Verbindung an, welche ich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf mangansaures Kali und Kochsalz erhielt, um alle Verhältnisse denen der Bildung des Chromacichlorids anzupassen.

1. Versuch. 0,4719 Grm. oxydirten 6,5785 Grm. schwefelsaures Eisenoxydulammoniak; in derselben Flüssigkeit wurde das Chlor bestimmt; es wurden 0,4918 Grm. Chlorsilber erhalten = 0,1216 Grm. Chlor = 25,76 p.C. Diese entsprechen 1,34421 Grm. des Eisendoppelsalzes, so dass die übrigen 5,23409 Grm. desselben durch Sauerstoff, also durch 0,1068 Grm. Sauerstoff = 22,63 p.C. oxydirt sind; es ist diess sehr nahe das Verhältniss von 1 Atom Chlor auf 4 At. Sauerstoff ( $0,1216 : 0,1068 = 443,28 : 389,3$ ), so dass also die entstandenen 2 At. Manganoxydul mit 4 At. Sauerstoff und 1 Doppelatom Chlor zu  $Mn_2ClO_6$  verbunden wären.

2. Versuch. In 0,4353 Grm. wurde der Mangan Gehalt ganz wie bei der Untersuchung der Uebermangansäure bestimmt; es wurden 0,243 Grm. Manganoxyduloxyd =

40 Aschoff: Zusammensetzung u. Eigenschaften d. Uebermangansäure.

0,1752 Grm. Mangan = 40,24 p.C., die sich also mit 11,67 p.C. Sauerstoff zu 51,91 p.C. Manganoxydul verbinden, erhalten.

		Berechnet.	Gefunden.
2Mn	689,36	39,78	40,24
Cl	443,28	25,59	25,76
6O	600,00	34,63	22,63
			11,67
	1732,64	100,00	100,30

Nach dieser Zusammensetzung zu schliessen würde 1 Grm. der Substanz 14,1403 Grm. des Eisendoppelsalzes oxydiren; von verschiedenen Bereitungen habe ich das Product der Prüfung in dieser Beziehung unterworfen, und stets sehr annähernde Resultate erhalten:

Obige 0,4719 Grm. oxydirten 6,5783 Grm. = 1 : 13,94;

0,5010 „ „ 7,1150 „ = 1 : 14,20;

0,250 „ „ 3,4740 „ = 1 : 13,91.

Wenn vielleicht dennoch die so erhaltene Substanz keine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung, sondern nur eine Lösung der Chlorverbindung in der Uebermangansäure ist, wie es weitere Analysen erweisen müssen, so folgt doch daraus, dass die Chlorverbindung in ihrer Zusammensetzung der Uebermangansäure, nicht aber der Mangansäure entspricht, also nicht etwa ein dem Chromacichlorid entsprechendes Manganacichlorid ist.

Ich habe diese Untersuchungen im Laboratorium des Herrn Geheimrath Mitscherlich ausgeführt.

### N a c h s c h r i f t.

Auch M. Machuca (*Compt. rend. LI, p. 140*) hat in Würtz's Laboratio in Bezug auf Phipson's Angaben das übermangansaure Kali nach verschiedenen Methoden analysirt und dabei genau die von Mitscherlich festgestellte Zusammensetzung erhalten. D. Red.