

Bidrag til Manganets Kemi.

Af.

H. Schjerning.

I en i 1877 offentliggjort Afhandling omtaler Laspeyres¹⁾ fire fosforsure Mangansalte, der udmærke sig ved at være meget bestandige og ved deres smukke Farver. Laspeyres underkaster imidlertid intet af disse Salte nogen nærmere Undersøgelse, men antager, at et af dem — et smukt rødt, krystallinsk Salt — er analogt med et tidligere fremstillet Manganidmetafosfat; men han henstiller til andre at foretage de videre Undersøgelser desangaaende.

Senere har Dr. phil. O. T. Christensen²⁾ fremstillet tre Salte, der sandsynligvis ere identiske med tre af Laspeyres' Fosfater; dog har han kun nærmere undersøgt og bestemt S sammensætningen for det ene af disse, nemlig det normale Manganidorthofosfat med 2 Mol. Vand. Imidlertid bebuder Dr. phil. Christensen³⁾ en nærmere Undersøgelse af de to andre Salte, og det er for at indfri dette Løfte, at han har anmodet mig om at fuldføre Undersøgelsen af disse. Dette Arbejde var mig saa meget mere kærkomment, som jeg allerede paa den Tid var beskæftiget med Arbejder vedrørende Manganets Kemi, der gik ud paa at undersøge det mangan-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 15, p. 320.

²⁾ Vidensk. Selsk. Skr., R. 6, Bd. 2, IV, p. 18.

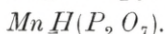
³⁾ Ibid., p. 20.

oversure Kalis Forhold over for Natriumsulfiderne. Resultaterne af disse Arbejder meddeles i sidste Afsnit af nærværende Afhandling.

I.

Manganidsalte.

Surt Manganidpyrofosfat.



I O. T. Christensens Afhandling om Manganets Ilt¹⁾ findes omtalt, at der, ved at opløse det normale Manganidorthofosfat i smeltet Orthofosforsyre og paafølgende Ophedning paa Sandbad i omtrent et Døgn til 170—180°, ofte dannes et penséefarvet, krystallinsk Salt, der nærmest synes at svare til Formlen $Mn_2H_2(P_2O_7)_2$.

Ifølge mine Iagttagelser fremstilles dette Salt lettest og sikrest paa følgende Maade:

Ren, krystallinsk Orthofosforsyre smeltes og ophedes i en Platinskaal paa Sandbad til 220—230°. Derpaa tilsættes i smaa Portioner saa meget normalt Manganidorthofosfat, som uden Vanskelighed kan opløses²⁾. Naar Fosfatet ikke mere opløses i den smeltede Fosforsyre, lader man Blandingen henstaa ved samme Temperatur uden Omrøring (c. $\frac{1}{4}$ Time), for at det ikke opløste kan sætte sig. Derpaa afgydes den klare, amethystfarvede Opløsning, og denne opvarmes i flere Timer (c. 6—8) i en Platinskaal til ovennævnte Temperatur; idet man hyppigt omrører med en Platinspatel. Opvarmningen fortsættes saa længe, til Massen næsten er grødagtig af udskilt Salt. Den grødagtige, endnu varme, amethystfarvede Masse udblødes i koldt Vand, idet man i smaa Portioner kaster den ned i Vandet. Saltet samles paa et Filter og vaskes for Suger med koldt

¹⁾ Vidensk. Selsk. Skr., R. 6, Bd. 2, IV, p. 20.

²⁾ Forholdet er omtrent 1 Del Manganidfosfat og 6 Dele Fosforsyre.

Vand, til Filtratet, kogt med fortyndet Saltpetersyre, ikke mere giver Fosforsyrereaktion. Saltet tørres ved 97° i en Damptrørekasse. Paa denne Maade fremstillede jeg tre Portioner (I II III).

Saltet er penséefarvet, krystallinsk og klumper sig noget sammen. Krystalformen lod sig ikke bestemme med de Midler, der stode til min Raadighed, da Krystallerne vare meget smaa og i høj Grad splintrede. I fugtig Tilstand holder Saltet sig ikke, men spaltes under Dannelsen af højere Manganilter. Det er uopløseligt i Vand. Det spaltes baade af Syrer og Baser ved Kogning. Baserne spalte det dog allerede ved almindelig Temperatur. Af fortyndet Saltsyre paavirkes Saltet kun langsomt, hvorimod det let spaltes af stærk Saltsyre under Udvikling af Chlor. Ved Kogning med fortyndet Svovlsyre eller Saltpetersyre spaltes det, idet der dannes højere Manganilter. Opvarmet med stærk Svovlsyre fremkommer en stærk grøn, fluorescerende Vædske, der ved Fortynding med Vand bliver smuk rød og ved yderligere Fortynding bliver uklar af højere Manganilter. Ved Glødning afgiver Saltet Vand og bliver til Manganometafosfat.

Analysen gav følgende Resultater, svarende til Formlen
^{III.}
 $MnH(P_2O_7)$.

I.

1) 0,3265 grm. Salt brugte, efter at være spaltet ved Kogning med Ammoniak, afkølet, overmættet med Saltsyre og tilsat Jodkalium, 13,7 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal svovlundesyrligt Natron, svarende til 0,011 grm. eller **3,37** % virksomt Ilt.

2) 0,259 grm. Salt, opløst i Saltsyre, inddampet med Saltpetersyre og behandlet efter Molybdænmethoden, gav 0,2455 grm. $Mg_2P_2O_7$, svarende til 0,157 grm. eller **60,66** % P_2O_5 .

3) 0,318 grm. Salt gav, efter at være opløst i Saltsyre, ved Fældning efter Gibbs' Methode med Korrektion efter Fresenius 0,194 grm. $Mn_2P_2O_7$, svarende til 0,097 grm. eller **30,5** % MnO .

4) 0,7235 grm. Salt tabte ved 130° i Lufttrørekasse 0,0145 grm. eller **2,0** % Fugtighed.

5) 0,4055 grm. Salt tabte ved Glødning for Blæser 0,0375 grm. eller **9,12** % virksom Ilt + Vand.

II.

1) 0,2505 grm. Salt brugte, behandlet som ovenfor, 10,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal svovlundersyrligt Natron, svarende til 0,00848 grm. eller **3,39** % virksom Ilt.

2) 0,1475 grm. Salt gav, behandlet som ovenfor, 0,139 grm. $Mg_2 P_2 O_7$, svarende til 0,089 grm. eller **60,31** % $P_2 O_5$.

3) 0,297 grm. Salt tabte ved Glødning for Blæser 0,028 grm. eller **9,42** % virksom Ilt + Vand.

III.

1) 0,242 grm. Salt brugte 10,3 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal svovlundersyrligt Natron, svarende til 0,00825 grm. eller **3,4** % virksom Ilt.

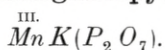
2) 0,2383 grm. Salt gav 0,2285 grm. $Mg_2 P_2 O_7$, svarende til 0,1462 grm. eller **61,34** % $P_2 O_5$.

3) 0,347 grm. Salt tabte ved Glødning for Blæser 0,03 grm. eller **8,93** % virksom Ilt + Vand.

Beregnet.	Fundet			beregnet paa tørt.
	i fugtigt Salt.			
	I.	II.	III.	I.
MnO . . .	30,87	30,50—	—	31,13
virks. Ilt . . .	3,48	3,37—	3,39— 3,40	3,43
$P_2 O_5$. . .	61,74	60,66—	60,31—61,34	61,90
$H_2 O$	3,91	3,75 }	6,03— 5,53	3,97
Fugtighed . . .	"	2,00 }		

Til det ovenomtalte sure Salt svarer:

Kaliummanganidpyrofosfat.



I. Orthofosforsyre smeltes og ophedes til 230° i en Platinskaal, derpaa tilsættes normalt Manganidorthofosfat paa samme

Maade som omtalt ved Fremstillingen af det foregaaende Salt. Den amethystfarvede, klare Sirup gydes i smaa Portioner og under stadig Omrøring ud i et stort Overskud af smeltet Kalisalpeter, der holdes smeltet i en Porcelændigel over en Trebrænder. Under livlig Udvikling af Kvælstofilter opstaar en tyndflydende mørk, penséefarvet Masse. Efter at den sidste Portion af den amethystfarvede Sirup er tilsat, ophedes Blandingen endnu et à to Minutter. Det maa herved nøje iagttages, at Udviklingen af lavere Kvælstofilter ikke paa noget Punkt af Ophedningen ophører, da Saltet ellers spaltes og udskiller højere Manganilter og et rødt Salt, der let sætter sig fast paa Skaalens Sider. Den paa denne Maade dannede tyndflydende, penséefarvede Masse udhældes paa en kold Metal- eller Stenplade og efter at være stivnet, udblødes den i koldt Vand. Saltet, der meget let afsætter sig paa Karrets Bund som en fast Kage, vaskes nogle Gange ved Dekantering, hvorefter det samles paa et Filter og udvaskes for Sugeapparatet med kogende Vand; hvorefter det tørres ved 110°.

II. En anden Portion blev fremstillet paa samme Maade, kun at jeg benyttede et lille Overskud af Orthofosforsyre, hvorved den amethystfarvede Sirup blev mere tyndflydende og altsaa lettere at arbejde med. Dette Præparat blev tørret ved 97° i Damptrørekasse.

Saltet er krystallinsk, uopløseligt i Vand og noget mørkere penséefarvet end det foregaaende. Over for Syrer forholder det sig ligesom det tilsvarende sure Salt, kun foregaar Spaltningen noget vanskeligere. Ogsaa af organiske Syrer spaltes Saltet, dog især af stærkt reducerende, som Oxalsyre og Myresyre. Baser virke ligesom ved forannævnte Salt, kun vanskeligere. Ved Glødning bliver Saltet først noget mørkere, derpaa afgiver det Ilt og omdannes til et Manganosalt. Ved stærk Afkøling antager Saltet en noget lysere Farve.

Analysen gav følgende Resultater, svarende til Formlen
^{III.}
 $MnK(P_2O_7)$.

Salt I.

1) 0,213 grm. Salt brugte (se det foregaaende Salt) 7,7 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal svovlundersyrligt Natron, svarende til 0,00616 grm. eller 2,88 % virksom Ilt.

2) 0,461 grm. Salt gav (se ovenfor), med Korrektion efter Fresenius, 0,244 grm. $Mn_2P_2O_7$, svarende til 0,122 grm. eller 26,46 % MnO .

3) 0,222 grm. Salt gav (se ovenfor) 0,183 grm. $Mg_2P_2O_7$, svarende til 0,1171 grm. eller 52,76 % P_2O_5 .

4) 0,247 grm. Salt gav, kogt med lidt Ammoniak og opløst i Saltsyre, ved Fældning efter Gibbs' Methode med Korrektion efter Fresenius 0,131 grm. $Mn_2P_2O_7$, svarende til 0,0655 grm. eller 26,51 % MnO . I Filtratet fra Ammoniummanganofosfatet fældes Fosforsyre med kulsurt Sølvilte og lidt salpetersurt Sølvilte, og i Filtratet fra det fosforsure Sølv fældes Overskud af Sølv med fortyndet Saltsyre. Filtratet fra Chlorsølvet inddampes til Tørhed og glødes. Resten opløses i Vand og fældes paa sædvanlig Maade med Brintplatinchlorid. Herved blev der dannet 0,227 grm. K_2PtCl_6 , svarende til 0,0438 grm. eller 17,73 % K_2O .
Salt II.

1) 0,472 grm. Salt brugte 15,7 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal svovlundersyrligt Natron, svarende til 0,01256 grm. eller 2,66 % virksom Ilt.

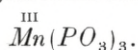
2) 0,504 grm. Salt gav 0,262 grm. $Mn_2P_2O_7$, svarende til 0,131 grm. eller 26,0 % MnO .

3) 0,364 grm. Salt afgav, ved 280° i tør Luftstrøm, og Vanddampene absorberede i Svovlsyre i Winklers Apparat, 0,005 grm. eller 1,37 % Vand.

	Beregnet		Fundet.	
	I.	II.	beregnet uden Vand.	
P_2O_5 . . .	52,96	52,76	"	"
MnO . . .	26,48	26,46	26,00	26,35
virks. Ilt . . .	2,98	2,88	2,66	2,69
K_2O . . .	17,57	17,73	"	"
Fugtighed "	"	"	1,37	"

Et til det her omtalte Kaliumsalt svarende Natriumsalt er paa den vaade Vej fremstillet af O. T. Christensen¹⁾. Dette Salt danner et rødligt Pulver med 5 Mol. Krystalvand. Det spaltes dog lettere af Syrer end det ovennævnte vandfrie Kaliumsalt. Ogsaa et vandfrit Natriumferridpyrofosfat kendes og er undersøgt af S. M. Jørgensen²⁾. Dette Salt viser ligesom det analoge Kaliummanganidsalt stor Modstandsevne over for Syrer; dog viser sig her, som ved andre Manganidforbindelser, Mangantveiltets Ubestandighed og ringe elektropositive Karakter. Et Natriumchromidpyrofosfat af tilsvarende Sammensætning og lignende Egenskaber er tidligere fremstillet af Wallroth³⁾.

Manganidmetafosfat.



Allerede Hermann⁴⁾ har fremstillet et Manganidmetafosfat, der ifølge hans Undersøgelser er sammensat $\text{Mn}_2(\text{PO}_3)_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ eller $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$. Hermann angiver, at Saltet kan smelte til en violet, glasagtig Masse. Laspeyres⁵⁾ og senere O. T. Christensen⁶⁾ omtale begge et smukt rødt, krystallinsk Salt, hvilket den første mener er identisk med Manganidmetafosfat, medens Christensen kun nævner det og, som tidligere omtalt, bebuder en nøjere Undersøgelse deraf.

I. Ren, krystalliseret Orthofosforsyre smeltes i en Platinskaal og ophedes til 230—240°. Derpaa tilsættes i smaa Portioner og under stadig Omrøring saa meget normalt Manganidorthofosfat⁷⁾, som let lader sig opløse i den smeltede Syre.

¹⁾ Vidensk. Selsk. Skr., R. 6, Bd. 2, IV, p. 22.

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie [2], Bd. 16, p. 342.

³⁾ Bullet. de la société chimique (NS), Tom. 39, p. 319.

⁴⁾ Annal der Physik und Chemie, Bd. 74, p. 303.

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 15, p. 320.

⁶⁾ Se tidligere.

⁷⁾ 50 grm. H_3PO_4 og 10 grm. $\text{MnPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ gav 11 grm. $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ eller 65%.

Den klart afgydt, amethystfarvede Sirup ophedes under Omrøring til c. 350°, eller til Vædsken udsender Vanddampe under Kogning. Temperaturen holdes da uforandret, til Massen er bleven grødagtig og kornet af udskilt Salt. Især mod Slutningen maa man omrøre godt, da Saltet ellers let sætter sig fast paa Skaalen. Den grødagtige, røde, endnu varme Masse kastes i smaa Portioner i koldt Vand og henstilles nogle Timer hermed. Saltet samles paa et Filter og udvaskes med kogende Vand. Det blev tørret ved 100°.

II. Ogsaa af Manganmellemiltehydrat (fremstillet som anført Side 327) har jeg fremstillet Saltet paa samme Maade som ovenfor anført, idet jeg benyttede 4 grm. $Mn_3O_4 + XH_2O$ og 50 grm. H_3PO_4 . Behandlingsmaaden var i alt den samme som ved den første Portion.

Saltet er smukt rødt, krystallinsk — Krystalformen lod sig ikke bestemme — og uopløseligt i Vand. Det spaltes let af Baser i Varmen, hvorimod det er meget bestandigt over for Syrer. Ved Ophedning bliver det penséefarvet, ved stærk Afkøling noget lysere rødt.

Ifølge Analysen viste Saltet sig sammensat $Mn^{III}(PO_3)_3$.

Salt I.

1) 0,3085 grm. Salt brugte (se de tidligere Analyser) 10,5 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal svovlundersyrigt Natron, svarende til 0,0084 grm. eller **2,72** % virksom Ilt.

2) 0,3325 grm. Salt brugte 11,3 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal svovlundersyrigt Natron, svarende til 0,00904 grm. eller **2,72** % virksom Ilt.

3) 0,2205 grm. Salt blev kogt med lidt Ammoniak, opløst i Saltsyre og afdampet med Salpetersyre. Af denne Opløsning blev Fosforsyre fældet paa sædvanlig Maade efter Molybdænmethoden. Herved fremkom 0,2538 grm. $Mg_2P_2O_7$, svarende til 0,1624 grm. eller **73,65** % P_2O_5 .

4) 0,399 grm. Salt blev sønderdelt ved Kogning med Ammoniakvand og derpaa opløst i Saltsyre, hvorefter det ved

Fældning efter Tamms Methode og paafølgende Glødning gav 0,10725 grm. Mn_3O_4 , svarende til 0,09975 grm. eller **25,00** % MnO Salt II.

1) 0,2245 grm. Salt brugte 7,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal svovlundersyrigt Natron, svarende til 0,00608 grm. eller **2,71** % virksom Ilt.

2) 0,1825 grm. Salt gav 0,207 grm. $Mg_2P_2O_7$, svarende til 0,1325 grm. eller **72,60** % P_2O_5 .

3) 0,2625 grm. Salt gav efter Gibbs' Methode med Korrektion efter Fresenius 0,128 grm. $Mn_2P_2O_7$, svarende til 0,064 grm. eller **24,38** % MnO .

	Beregnet.	Fundet.	
		I.	II.
P_2O_5	72,94	73,65	72,60
MnO	24,32	25,00	24,38
virks. Ilt	2,74	2,72	2,71

Det fremgaar altsaa heraf, at det her fremstillede Manganidmetafosfat, i Modsætning til Hermanns Salt, er vandfrit. Ganske vist afgav mit Salt ved svag Glødning i en Lufttørrekasse 0,16 % Vand; men denne Vandmængde er dog langt fra at svare til den af Hermann anførte (beregnet 5,79 %). Et tilsvarende Chromidmetafosfat er fremstillet af Maddrell¹⁾.

Surt Kaliumchromidpyrofosfat.



For om muligt yderligere at konstatere Manganidsaltenes Analogi med de øvrige Salte af Aluminiumgruppen, forsøgte jeg at fremstille et til Kaliummanganidpyrofosfatet svarende Chromidsalt. Som det vil ses af det efterfølgende, er dette vel ikke lykkedes; men jeg antager dog, at mine Forsøg i denne Retning ikke ere aldeles uden Betydning, hvad jeg forøvrigt senere skal tillade mig at komme tilbage til.

¹⁾ Mem. of chem. Soc. 3. p. 273

I. Til Fremstilling opløses 14 grm. tvechromsurt Kali i salt-syreholdigt Vand, hvorefter der, under Opvarmning paa Vandbad, draabevis tilsættes Vinaand, indtil al Chromsyren er reduceret til Tveilte. Derpaa tilsættes 80 grm. krystalliseret Orthofosforsyre, og Saltsyren uddrives ved Opvarmning paa Vandbad. Den herved erhvoldte Opløsning af Chromtveilte i Fosforsyre blandes med omtrent sit lige Rumfang Vand, hvorefter der tilsættes 7 grm. kulsurt Kali i smaa Portioner. Blandingen opvarmes nu i en Platinskaal til c. 200°, til Brusningen er ophørt, hvorpaa Temperaturen bringes op til c. 230°. Ophedningen paa Sandbad ved denne Temperatur fortsættes, under jævnlig Omrøring, til Saltdannelsen synes at være ophørt. Allerede efter omtrent 5 Timers Ophedning, begynder der at udskilles et grønt eller graagrønt, krystallinsk Salt. Den smeltede Masse udhældes i smaa Portioner i koldt Vand og udblødes. Saltet vaskes først et Par Gange ved Dekantering, senere for Suger med kogende Vand. Det tørres ved 130°

II. Ved et andet Forsøg blev 10 grm. $Cr(OH)_3$ opløst i 65 grm. Orthofosforsyre ved 150°, tilsat 30 grm. kulsurt Kali og ophedet til 250—260°. Det dannede krystallinske Salt blev vasket og tørret paa samme Maade som det foregaaende.

Saltet er bleggrønt, krystallinsk, uopløseligt i Vand og meget modstandsdygtigt mod Syrer og Baser. Stærk Svovlsyre kan ved Kogning delvis spalte det. Ved Ophedning i et tørt Glas antager det en meget lysere Farve, men bliver atter bleggrønt ved Afkøling. Ved stærk Glødning afgiver det meget langsomt Vand.

Analysen gav følgende Resultater, svarende til Formlen $Cr_2K_2H_4(P_2O_7)_3$.

I.

1) 0,367 grm. Salt smeltes med Salpeter og opløses i Vand, der er blandet med en rigelig Mængde Svovlsyre. Opløsningen inddampes paa Vandbad næsten til Tørhed, for at uddrive Kvælstofilter og Salpetersyring, og fortyndes noget med Vand.

Derpaa iltes Opløsningen, under Kogning, med den netop nødvendige Mængde $\frac{1}{10}$ normal manganoversurt Kali. Et Overskud af Permanganat vil bevirke, at der udskilles chromholdige Manganilter. Den iltede og derpaa afkølede Opløsning filtreres, der tilsættes Jodkalium og titreres med svovlundersyrligt Natron. Der medgik 30,4 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal svovlundersyrligt Natron, svarende til 0,0772 grm. eller **21,03** % Cr_2O_3 .

2) 0,261 grm. Salt smeltes med Salpeter og opløses i salpetersyreholdig Vand. I denne Opløsning fældes Fosforsyren som sædvanlig efter Molybdænmethoden. Der blev dannet 0,25 grm. $Mg_2P_2O_7$, svarende til 0,16 grm. eller **61,3** % P_2O_5 .

3) 0,426 grm. Salt tabte ved Glødning for Blæser 0,021 grm. eller **4,93** % Vand.

II.

1) 0,1425 grm. Salt brugte 11,0 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal svovlundersyrligt Natron, svarende til 0,028 grm. eller **19,65** % Cr_2O_3 .

2) 0,233 grm. Salt gav 0,2145 grm. $Mg_2P_2O_7$, svarende til 0,1373 grm. eller **58,92** % P_2O_5 .

3) 0,2515 grm. Salt smeltes ved meget svag Varme (paa Asbestplade) med salpetersurt Sølvilte og udludes med Vand. I Filtratet fældes Sølv med Svovlbrinte, og i Filtratet fra Svovlsølv fældes, efter at Svovlbrinten er bortkogt, Kalium som Chlorplatinkalium. Der fremkom herved 0,179 grm. K_2PtCl_6 , svarende til 0,0345 grm. eller **13,72** % K_2O .

4) 0,434 grm. Salt tabte ved Glødning for Blæser 0,022 grm. eller **5,07** % Vand.

	Beregnet	Fundet	
		I.	II.
Cr_2O_3 . . .	21,48	21,03	19,65
P_2O_5 . . .	60,12	61,30	58,92
K_2O	13,29	"	13,72
H_2O	5,09	4,93	5,07

Med Hensyn til Opfattelsen af dette Salt antager jeg, at det nærmest maa betragtes som et surt Kaliumsalt af en Syre,

svarende til Ferridcyanbrinten, altsaa $\frac{K_2}{H_4} : Cr_2(P_2 O_7)_3$. Herfor taler blandt andet den Vanskelighed, hvormed Saltet afgiver Vand og desuden dets Bestandighed. Som ovenfor vist afgiver Saltet ved Glødning for Blæser alt Vandet og bliver til en sintret, noget livligere grøn Masse; $\frac{K_2}{H_4} : Cr_2(P_2 O_7)_3 =$
 $K_2 P_2 O_7 \cdot Cr : (PO_3)_2 + 2H_2 O.$

Da den i det nærmest foregaaende omtalte Fremstillingsmaade ikke førte til det ønskede Chromidsalt $Cr K(P_2 O_7)$, tænkte jeg mig Muligheden af at naa Maalet ved at benytte en Fremgangsmaade analog med den, der er omtalt under Kaliummanganidpyrofosfat. Da det imidlertid var givet, at Salpeter ikke lod sig benytte, forsøgte jeg at anvende et Kalisalt af en svag, ikke iltende, men flygtig Syre, «Kaliumcyanat».

Til Forsøget opløses 10 grm. Chromtveiltdehydrat i Saltsyre og tilsættes 30 Ccm. 48 % holdig Orthofosforsyreopløsning. Blandingen opvarmes i en Platinskaal, til Saltsyren er bortdampet, og inddampes til Sirupstykkelse. Denne Masse gydes i smaa Portioner, under stadig Omrøring, ned i et stort Overskud af smeltet Kaliumcyanat. Efter at alt er tilsat, og Massen begynder at flyde rolig, tildækkes Diglen med et Laag, og der ophedes c. $\frac{1}{4}$ Time over en almindelig Trebrænder. Den næsten sorte, noget fluorescerende Masse udgydes paa en Metalplade og udblødes efter Afkøling i koldt Vand. Det grønne Salt vaskes ligesom det foregaaende og tørres ved 105° .

Saltet er grønt, uopløseligt i Vand, men spaltes ved Kogning med Syre. Ved Opvarmning bliver det næsten penséfarvet, men antager atter den grønne Farve ved Afkøling. Noget nærmere om dette Salt kan jeg imidlertid ikke angive, da det, ved gentagne Forsøg, ikke lykkedes mig at faa dannet den samme Forbindelse.

Foruden Kalium, Fosforsyre og Chromtveilt indeholder Forbindelsen ogsaa Kvælstof.

Analysen gav følgende Resultater.

1) 0,4395 grm. Salt opløses i Salpetersyre under Kogning. I denne Opløsning fældes Fosforsyren efter Molybdænmethoden. Der fremkom herved 0,27 grm. $Mg_2P_2O_7$, svarende til 0,1728 grm. eller **39,31** % P_2O_5 .

2) 0,308 grm. Salt opløses i Svovlsyre og iltet under Kogning med Kaliumpermanganat (se det foregaaende Salt). Denne Opløsning brugte 25,4 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal svovlundersyrligt Natron, svarende til 0,0645 grm. eller **20,94** % Cr_2O_3 .

3) 0,541 grm. Salt opløses i kogende Salpetersyre. Denne Opløsning fældes med Ammoniak. Bundfaldet samles, udvaskes med Vand, opløses atter i Syre og fældes paany med Ammoniak. I Filtratet fældes Fosforsyren i neutral Vædske med kulsurt og salpetersurt Sølvilte. I Filtratet fra det fosforsure Sølv fældes Overskud af Sølv med Svovlbrinte. Filtratet fra Svovlsølvet indampes til Tørhed med Saltsyre, opløses i Vand og fældes med Brintplatinchlorid. Der blev herved dannet 1,058 grm. K_2PtCl_6 , svarende til 0,2042 grm. eller **37,74** % K_2O .

$$\text{Forholdet } \frac{Cr_2O_3}{P_2O_5} = \frac{1}{2}; \quad \text{Forholdet } \frac{P_2O_5}{K_2O} = \frac{2}{3}.$$

At de i det foregaaende omtalte Manganidsalte baade i Egenskaber og Fremstilling vise paafaldende Analogi med de tilsvarende, bekendte Salte af Jern og Chrom, kan ikke benægtes; hvorfor det trivalente Mangan sikkert ogsaa bør sammenstilles med det trivalente Jern og Chrom. Kun maa det erindres, at trivalent Mangan optræder med svagere positiv Karakter end de to andre Metaller, og at selve Manganet under visse Omstændigheder har størst Tilbøjelighed til at optræde i den tetravalente Form. Opfatter man Mangantveilt og altsaa ogsaa Manganmellemilte ligesom Hermann¹⁾ og Rose, som henholdsvis MnO , MnO_2 og $2MnO$, MnO_2 , da maatte der mellem Mangan og Bly kunne paavises meget væsentlige Ana-

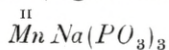
¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 43, p. 50.

logier. Ganske vist viser saavel MnO_2 som PbO_2 sig som sure Ifter, ligesom ogsaa Pb_3O_4 og Mn_3O_4 ikke alene ere analogt sammensatte men ogsaa spaltes paa analog Maade af visse Syrer¹⁾; men nogen Analogi i Salte eller blandede Ifter af divalent eller tetravalent Bly med henholdsvis tetravalent eller divalent Mangan kendes ikke²⁾.

II.

Manganosalte.

Natriummanganometafosfat.



For at undersøge det normale Manganidorthofosfats Forhold over for Fosforsalt ved høj Temperatur, forsøgte jeg at gløde en Blanding af dette og Fosforsalt sammen med noget Orthofosforsyre. En Blanding af 2 grm. Manganidorthofosfat, 3 grm. Orthofosforsyre og 10 grm. Fosforsalt blev i smaa Portioner kastet ned i en svagt glødende Platindigel og glødet, til Massen var ganske hvid. Hver lille Portion blev glødet for sig, da Massen skummer stærkt (af fri Ammoniak og Vand). Den glødede Masse blev hensat med Vand, og det ikke opløste Salt samlet paa et Filter og udvasket med kogende Vand. Saltet blev tørret ved 100°.

Saltet er hvidt, krystallinsk, uopløseligt i Vand, men giver farveløse Opløsninger ved Ophedning med stærk Svovlsyre eller Fosforsyre. Derimod synes det ikke at paavirkes af fortyndede Syrer eller Baser.

¹⁾ Vidensk. Selsk. Skr., R. 6, Bd. 2, IV, p. 5.

²⁾ Ifølge Gibbs og Parkmann eksisterer der et blandet Ilte af Bly og Mangan, sammensat PbO_2 , $4 MnO_2$ (Jahresb. üb. die Fortschr. der Chemie 1865, p. 712); men dette lader sig paa ingen Maade benytte som Bevis paa Analogi mellem de to Metaller. Langt snarere foreligger der Undersøgelsesmateriale af Betydning i det i Salpetersyre opløselige Bundfald, som fremkommer ved at blande Kaliumpermanganat med Blynitrat (Forchhammer, se Gmelin-Kraut Bd. 3, p. 282). Af Mangel paa Tid har jeg maattet lade dette Materiale ligge urørt.

Analysen gav følgende Resultater, svarende til Formlen $Mn Na(PO_3)_3$.

1) 0,2715 grm. Salt gav, smeltet med kulsurt Natron, opløst i Syre og fældet efter Molybdænmetoden, 0,2805 grm. $Mg_2 P_2 O_7$, svarende til 0,1795 grm. eller **66,12** % $P_2 O_5$.

2) 0,394 grm. Salt gav, smeltet med kulsurt Natron, opløst i Syre og fældet efter Gibbs' Methode, med Korrektion efter Fresenius 0,177 grm. $Mn_2 P_2 O_7$, svarende til 0,0885 grm. eller **22,46** % MnO .

3) 0,731 grm. Salt gav 0,164 grm. $Na_2 SO_4$, svarende til 0,072 grm. eller **9,85** % $Na_2 O$. Natronbestemmelsen blev udført paa følgende Maade. Saltet blev opløst i en Platinskaal i kogende, stærk Svovlsyre. Overskud af Svovlsyre blev afdampet og Resten opløst i Vand. Af denne Opløsning blev Mangan fældet efter Tamms Methode. I Filtratet blev Fosforsyre fældet med kulsurt og salpetersurt Sølvite i svag salpetersur Vædske. I Filtratet fra Fosforsyrebundfaldet blev Overskud af Sølv fældet med Saltsyre, og Filtratet fra Chlorsølv blev inddampet til Tørhed med et lille Overskud af Svovlsyre. Resten blev ophedet forsigtig, til al den frie Svovlsyre var bortdampet, glødet og vejlet.

	Beregnet	Fundet
$P_2 O_5$. . .	67,62	66,12
MnO . . .	22,54	22,46
$Na_2 O$. . .	9,84	9,85

For Fuldstændigheds Skyld skal jeg henvise til, at et Manganonatriumpyrofosfat¹⁾ kendes, ligesom ogsaa et Manganonatriumorthofosfat $Mn Na_4 P_2 O_8$ ²⁾.

¹⁾ Bullet. de la société chimique N. S. Tom. 39, p. 317.

²⁾ Compt. rend., Bd. 106, p. 1729.

III.

Kaliumpermanganats Forhold over for Sulfider af Natrium.

Cloëz og Guignet¹⁾ omtale, at Kaliumpermanganat for-
 maar fuldstændig at ilte Svovlforbindelser, ogsaa Alkalisulfider,
 til svovlsure Salte. Senere bekræftes dette, for Alkalisul-
 fidernes Vedkommende, af Péan de Saint-Gilles²⁾. Der
 meddeles dog ikke noget om, til hvilke Manganilte Perma-
 nganetet afilteres. For Natriumsulfidernes Vedkommende skal der i
 det efterfølgende vises, at Permanganat snart kan afilteres til
 Mellemilte, snart til Overilte. Ja der kan endog dannes Man-
 ganosulfid.

Forsøg med Natriumsulfhydrat.

Paavirket Kaliumpermanganat, opløst eller som Krystaller,
 i Kulden eller ved Opvarmning af Natriumsulfhydrat, indtræder
 der en meget livlig Reaktion, hvorved der dannes rødt Manganosul-
 fid. En enkelt Gang har jeg endog faaet dannet den grønne
 Form. Det samme røde Sulfid fremkommer, naar et af de i
 det efterfølgende omtalte Ilter paavirket — enten i Kulden ved
 Henstand eller hurtigere ved Opvarmning — af Natriumsulf-
 hydrat. Denne Omdannelse anser jeg for at være analog med
 den af Sénarmont³⁾ omtalte «Indvirkning af Alkalisulfid paa et
 Manganosalt», idet Sulfhydratet, der rimeligvis virker som
 $Na_2S + H_2S$, først afilter de højere Manganilte til Forilte,
 der da atter paavirket videre af Na_2S .

Forsøg med en Blanding af Natriumsulfider og svovlundersyrligt Natron.

Denne Blanding blev fremstillet ved at koge en 30 %
 holdig Natronlud med 32 % Svovl, til alt Svovlet var op-

¹⁾ Compt. rend., Bd. 46, p. 1110.

²⁾ Annal. de Chimie et de Physique [3] Bd. 55, p. 381.

³⁾ Annal. de Chimie et de Physique [3] Bd. 30, p. 140.

løst. Efter Beregning maatte denne Opløsning indeholde Natriumtrisulfid og svovlundersyrligt Natron.

A. Virkninger ved højere Temperatur.

Krystallinsk Kaliumpermanganat gennemfugtes med Vand, og ovennævnte Sulfidopløsning tilsættes derpaa under stadig Omrøring. Sulfidopløsningen maa næsten tilsættes draabevis, da Reaktionen er meget heftig og foregaar under stærk Varm udvikling. Naar der er tilsat saa meget Natriumsulfid, at den sidst tilsatte Portion ikke mere fremkalder nogen Reaktion, tilsættes endnu rigeligt af Opløsningen, og Blandingen opvarmes til Kogning og holdes kogende c. $\frac{1}{4}$ Time. Det først dannede sortebrune Bundfald bliver herved kanelbrunt. Indholdet bringes over i et Cylinderglass og vaskes nogle Gange ved Dekantering. Derpaa samles Bundfaldet paa et Filter og vaskes med kogende Vand, til Filtratet ikke mere giver Svovlbly ved Tilsætning af eddikesurt Blylte. Vaskningen foregaar bedst, idet man lader det noget udvaskede Pulver blive næsten tørt ved 100° , derpaa river det med Vand, koger Blandingen og atter bringer Bundfaldet ud paa et Filter o. s. v. Den udvaskede Rest blev tørret ved $110-120^\circ$. Paa denne Maade blev der fremstillet tre Portioner.

Analysen gav følgende Resultater, svarende til Formlen Mn_3O_4 .

I,

1) 0,6505 grm. Stof gav ved Glødning til konstant Vægt 0,6225 grm. Mn_3O_4 , svarende til 0,579 grm. eller **89,01** % MnO .

2) Vægttabet var **4,3** %.

3) 0,7445 grm. Stof brugte ved Titring med $\frac{1}{10}$ normal svovlundersyrligt Natron, efter at der var tilsat Overskud af Saltsyre og Jodkalium, 61,8 Ccm., svarende til 0,0494 grm. eller **6,64** % virksom Ilt.

II.

1) 0,7945 grm. Stof gav ved Glødning til konstant Vægt

0,7755 grm. Mn_3O_4 , svarende til 0,7213 grm. eller **90,79** % MnO .

2) Vægttabet var **2,37** %.

3) 0,2405 grm. Stof brugte ved Titration 20,4 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal svovlundersyrligt Natron, svarende til 0,01632 grm. eller **6,79** % virksom Ilt.

III.

1) 0,25 grm. Stof gav, opløst i Saltsyre, ved Fældning efter Gibbs' Methode med Korrektion efter Fresenius 0,451 grm. $Mn_2P_2O_7$, svarende til 0,2255 grm. eller **90,2** % MnO .

2) 0,34 grm. Stof tabte ved Glødning for Blæser 0,012 grm. svarende til **3,53** %.

3) 0,302 grm. Stof brugte ved Titration 25,2 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal svovlundersyrligt Natron, svarende til 0,02016 grm. eller **6,68** % virksom Ilt.

	Fundet		
	I	II	III
MnO	89,01	90,79	90,20
virks. Ilt . .	6,64	6,79	6,68
H_2O	4,30	2,37	3,53

Forholdet $\frac{MnO}{\text{virks. Ilt}}$ bliver for I = 3,01, for II = 3,01, og for III = 3,04. Alle tre Portioner ere altsaa sammensatte $Mn_3O_4 + XH_2O$.

Det fremgaar altsaa heraf, at det manganoversure Kali ved højere Temperatur reduceres af Natriumpolysulfid og svovlundersyrligt Natron til Manganmellemilte.

B. Virkningen ved lavere Temperatur.

Til en i Kulden mættet, vandig Opløsning af Kaliumpermanganat sættes under stadig Omrøring, i smaa Portioner, ovennævnte Sulfidopløsning. Der maa dog ikke tilsættes mere, end at Vædsken tilsidst beholder en svag rød Farve af Permanganat. Bundfaldet vaskes med koldt Vand, først nogle Gange ved Dekantering og senere paa et Filter. Det sortebrune, ud-

vaskede Bundfald tørres ved 97° , udstrøget paa en Glasplade. Det faas da som et sort, glinsende, bladet Pulver, der dog indeholder noget Natron, hvorfor Manganbestemmelsen maatte foretages efter Gibbs' Methode

Analysen gav følgende Resultater, svarende til Formlen MnO_2 .

1) 0,288 grm. Stof gav, opløst i Saltsyre, ved Fældning efter Gibbs' Methode med Korrektion efter Fresenius 0,336 grm. $Mn_2P_2O_7$, svarende til 0,168 grm. eller **58,33 %** MnO .

2) 0,161 grm. Stof brugte ved Titring 26,3 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal svovlundersyrigt Natron, svarende til 0,02104 grm. eller **13,06 %** virksom Ilt.

Forholdet $\frac{MnO}{\text{virks. Ilt}} = \frac{0,821}{0,816}$, altsaa er Forbindelsen sammensat $MnO_2 + XH_2O$.

Af dette Forsøg fremgaar, at det manganoversure Kali i Opløsning og Kulden reduceres til Manganoverilte ved Polysulfiders Indvirkning.

Undersøgelserne ere udførte i den Kgl. Veterinær og Landbohøjskoles kemiske Laboratorium, hvis Bestyrer Hr. Dr. phil. O. T. Christensen jeg herved bringer min hjerteligste Tak, ikke alene for den Interesse, han har vist dette lille Arbejde, men ogsaa for den Redebønhed, hvormed han har stillet det fornødne Materiel til min Raadighed.

København d. 29. Oktober 1890.
