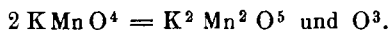


69. Rammelsberg: I. Das Verhalten des übermangansauren Kalis beim Glühen.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Philipps.)

In L. Gmelins Handbuch heisst es: „Das Salz giebt 10.8 pCt. Sauerstoff und ein schwarzes Pulver, aus welchem durch Wasser mangansaures Kali ausgezogen wird, während 54 pCt. schwarzes Manganoxyd zurückbleiben.“ Genauere Angaben sind mir nicht bekannt, blos einige Bemerkungen von Mohr und R. Böttger, welche keine quantitative Data liefern.

Die Zersetzung des Salzes in der Hitze beginnt sehr bald, das Resultat ist aber von der Temperatur abhängig. Nach mässigem Glühen enthält die Masse ein mangansaures Kali, nach stärkerem jedoch nur noch Spuren desselben. Die Sauerstoffentwicklung führt ein Verstäuben von Salztheilchen mit sich, so dass der Gewichtsverlust ohne besondere Vorsichtsmassregeln leicht etwas zu gross ausfällt. Versuche in Porcellan- und in Platintiegeln ergaben ihn im Mittel zu 15.3 pCt. Da $\text{KMnO}_4 = 40.5$ Sauerstoff, so war $\frac{2}{3}$ desselben = 15.2 pCt. frei, d. h.



Der braunschwarze 84.8 pCt. betragende Rückstand ist Mangan-superoxydkali, einer Säure $\text{H}^2 \text{Mn}^2 \text{O}^5$ entsprechend. Durch Wasser zerfällt er in freies Kali und ein saures Salz, und zwar bilden, den Versuchen zufolge,



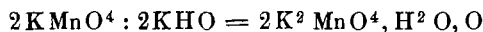
insofern 100 Th. an Wasser 21 Th. (gef. 20.7) Kali abgeben ($\frac{2}{3}$), während der Rest gleichsam als $\text{K}^2 \text{O} \cdot 5 \text{MnO}^2$ erscheint. Der Rechnung zufolge besteht letzterer aus 14.74 Kalium, wozu 3.03 Sauerstoff gehören, und 52.0 Mangan nebst 30.23 Sauerstoff. Die Jodprobe gab in der That 15.26 pCt., d. h. fast genau $\frac{30.23}{2}$.

Diese Kaliumverbindung einer Säure, deren Anhydrid MnO^2 ist, erinnert an die kalihaltigen Psilomelane.

II. Verhalten des übermangansauren Kalis gegen ätzende Alkalien.

Mitscherlich führt in seiner berühmten Arbeit über die Säuren des Mangans an, dass übermangansaures Kali, mit Kalilauge vermischt und im Vacuum abgedampft, sich fast gar nicht zersetze, dass stark verdünnte Lösungen in der Kälte, schneller beim Erhitzen grün werden, dass die Verdünnung jedoch so gross sein müsse, dass der freiwerdende Sauerstoff in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben kann. Aschoff hatte behauptet, dass, wenn eine sehr verdünnte Lösung des Salzes in concentrirte Kalilauge gebracht grün werde, ein geringer

Gehalt der Kalilauge an organischer Substanz jedenfalls die Ursache sei¹⁾, dass aber, wie schon Mitscherlich gezeigt hatte, concentrirte Flüssigkeiten bei längerem Kochen unter starker Sauerstoffentwicklung sich intensiv grün färben. Durch Versuche ermittelte er, dass in der That



und dass dies sogar die beste Methode sei, das mangansaure Kali in fester Form darzustellen.

Seltsamerweise hat Mohr vor einigen Jahren behauptet²⁾, A schoff's Angabe, eine Auflösung des Permanganats werde durch Kalilauge grün, sei nicht richtig. Im Grunde hat er aber diese Angabe lediglich bestätigt, denn auch er fand, dass organische Stoffe im Aetzkali die Ursache sind, dass glühend geschmolzenes Kali und Natron die rothe Farbe nicht verändern. Diese Beobachtungen sind, wie ich gefunden habe, zwar vollkommen richtig, sie gelten aber nur für verdünnte Lösungen des Salzes in der Kälte und haben selbstverständlich mit dem Verhalten concentrirter Lösungen beim Kochen nichts gemein.

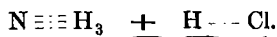
III. Ein neues Mangansuperoxyhydrat.

Das aus übermangansaurem Kali durch Schwefelsäure entstehende Hydrat ist nach Mitscherlich $\text{MnO}^2 + \text{H}^2\text{O}$. Als zu einer Mischung des Salzes mit concentrirter Säure allmählig Wasser gesetzt wurde, schied sich ein schwarzes Hydrat ab, der Formel $3\text{MnO}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ entsprechend, denn ich fand darin 55.48 Mn und 15.63 durch Jod bestimmbaren O, während jene Formel 55.55 Mn und 16.16 O verlangt. Es scheint schon früher von Berthier und von Dingler beobachtet zu sein.

70. Victor Meyer und M. Lecco: Ueber die Constitution der Ammoniumverbindungen und des Salmiaks.

(Eingegangen am 23. Februar.)

Die Thatsache, dass der Stickstoff sich mit 3 Wasserstoffatomen zu einer beständigen Verbindung, dem Ammoniak vereinigt, dass dieses aber seinerseits noch 2 einwerthige Atome, H und Cl, binden kann, ist von den Chemikern wesentlich auf zwei Arten erklärt worden. Die Einen betrachteten den Stickstoff als constant dreiwertig und fassten demgemäss den Salmiak als eine „molekulare Aneinanderlagerung“ von Salzsäure und Ammoniak auf:



¹⁾ Monatsber. d. Carl. Acad. 1860, 474.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 9, 43.