

3) Die Verbindung  $\text{KCl}_2 \text{SeO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  wurde in der angegebenen Weise titirt

Analyse: Ber. Procente:  $\text{SeO}_2$  66.77.

Gef. » » 66.96, 66.56.

Zu Selenbestimmungen, bei denen es sich nicht um sehr grosse Genauigkeit handelt, ist demnach die Methode wohl zu empfehlen.

München, Laboratorium des mineralogischen Institutes.

### 199. W. Muthmann: Eine bequeme Methode zur Darstellung von Baryumpermanganat.

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Zu einer ausführlichen krystallographischen und physikalischen Untersuchung der Alkalipermanganate, deren Resultat demnächst in der Zeitschrift für Krystallographie erscheinen wird, benöthigte ich grössere Mengen von Cäsium-, Rubidium- und Ammoniumpermanganat, deren Reindarstellung anfangs einige Schwierigkeit verursachte. Ein Versuch, die genannten Salze durch Umsetzung der betreffenden Chloride mit Silberpermanganat darzustellen, lieferte etwas unreine Producte; dieselben enthalten leicht Silber beigemengt; wegen der Schwerlöslichkeit des Silberpermanganates erhält man grosse Flüssigkeitsmengen, aus denen sich beim Eindampfen, besonders beim Ammoniumsalz, in Folge partieller Zersetzung Braunstein abscheidet. Ich griff daher zum Baryumpermanganat, einem leicht löslichen, sehr beständigen Salz, das mir auch in der That durch Umsetzung mit den betreffenden Sulfaten die gewünschten Alkalipermanganate in durchaus reinem Zustande lieferte. Die von mir angewandte Methode zur Darstellung des Baryumpermanganates möchte ich, da dies Salz von einiger Wichtigkeit ist, den Fachgenossen an dieser Stelle kurz mittheilen.

Rousseau und Bruneau<sup>1)</sup> zersetzten Kaliumpermanganat mittels Kieselfluorwasserstoffsäure und stellten aus der abfiltrirten, freie Uebermangansäure enthaltenden Flüssigkeit durch Neutralisiren mit Barytwasser das Baryumpermanganat dar. Doch dürfte man nach dieser Methode nur durch mehrmaliges Umkrystallisiren das Salz ganz frei von Kalium erhalten, wobei wegen der Leichtlöslichkeit desselben nothwendigerweise ziemliche Verluste entstehen müssen. Da zudem die Anwendung der Methode grosse Vorsicht erheischt — es ist bekannt, wie ausserordentlich leicht die freie Uebermangansäure unter Braunsteinbildung reducirt wird — und ich zudem eine Beimengung von

<sup>1)</sup> Compt. rend. 98, 229.

Kalium auf's Sorgfältigste vermeiden wollte, so wählte ich einen anderen Weg zur Darstellung des Salzes, nämlich den, welcher auf Zersetzung des Baryummanganates durch Kohlensäure beruht.

Zur Darstellung des Baryummanganates kann man Braunstein in geschmolzenes Kaliumchlorat eintragen und die Schmelze mit Wasser auslaugen. Diese Methode ist von Schafarik<sup>1)</sup> angegeben worden, doch ist sie, wenn man grössere Mengen des Salzes braucht, lästig und zeitraubend; auch habe ich gefunden, dass das auf feuerflüssigem Wege dargestellte mangansaure Baryum von Kohlensäure viel schwieriger angegriffen wird, als das durch Fällen erhaltene. Es rührt daher wohl die Angabe Aschoff's, dass die Bereitung des übermangansauren Baryums durch Zersetzung des Manganates mit grossen Schwierigkeiten verbunden sei.

Ich versuchte dann die Böttger'sche<sup>2)</sup> Methode, das Baryummanganat aus einer alkalischen Lösung von Kaliummanganat mittels Chlorbaryum auszufällen. Doch auch hier zeigte sich eine Schwierigkeit: Aus dem so gewonnenen Baryummanganat ist das Kali nur äusserst schwierig durch Auswaschen ganz zu entfernen, und es wird von jenem mit noch viel grösserer Zähigkeit zurückbehalten, als lösliche Salze von dem schwefelsauren Baryum.

Schliesslich bin ich bei folgendem Verfahren stehen geblieben, das mir die besten Resultate lieferte:

100 g Kaliumpermanganat wurde mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Baryumnitrat (140 g) in 1½ L. siedenden Wassers gelöst und in die Lösung in Portionen von etwa 20 g Barythydrat eingetragen. Es beginnt sehr bald unter starkem Aufschäumen eine ziemlich lebhafte Sauerstoffentwicklung; man erwärmt nun auf dem Wasserbade, bis kein Gas mehr entweicht, setzt wiederum 20 g Barythydrat zu, erwärmt weiter einige Stunden und fährt unter Ersatz des verdampfenden Wassers fort, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Dieselbe wird von dem mit wenig Braunstein und Baryumcarbonat verunreinigten Baryummanganat abgegossen, das letztere in ein grosses Becherglas gebracht und durch fünfmaliges Decantiren mit je 5 L. siedenden Wassers ausgewaschen. Schon beim dritten Male färbt sich das Waschwasser röthlich, ein Zeichen, dass das auf dem beschriebenen Wege dargestellte Baryummanganat schon von reinem Wasser zum Theil in Permanganat verwandelt wird. Der Niederschlag wurde sodann abgesaugt, noch zehn Mal mit siedendem Wasser gewaschen, in einem L. Wasser aufgeschwemmt und in die Flüssigkeit ein kräftiger Kohlensäurestrom und zugleich überhitzter Wasserdampf eingeleitet. Der letztere hat den Zweck, den Niederschlag aufzurühren

<sup>1)</sup> Wiener akad. Berichte 1863, 2, 256.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 90, 156.

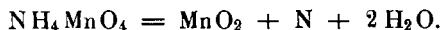
und zu verhindern, dass sich die Baryummanganatkryställchen mit Braunstein überziehen, von dem sich bei der Darstellung immer etwas bildet und der die Einwirkung der Kohlensäure verlangsamten würde. Hat man den Niederschlag 10 Stunden lang so behandelt, so ist der grösste Theil des Manganates in Permanganat verwandelt, man lässt absitzen und filtrirt die überstehende Flüssigkeit zwei Mal durch ein Asbestfilter. Die so erhaltene Lösung von Baryumpermanganat enthielt keine fremden Substanzen; namentlich konnte keine Spur Kalium darin nachgewiesen werden; es wurden aus 100 g Kaliumpermanganat 65—80 g Baryumpermanganat erhalten.

Diese Flüssigkeit wurde direct zur Darstellung der Alkalipermanganate verwendet, nachdem zuvor durch Titration ihr Gehalt an Baryumpermanganat festgestellt worden war. Ueber die dargestellten Salze möchte ich noch kurz Einiges bemerken.

Cäsiumpermanganat ist wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich; es ist isomorph mit Kaliumpermanganat und krystallisirt aus heissen Lösungen in prachtvoll dunkelviolett gefärbten, stark halbmatt glänzenden, sehr flächenreichen, oft sehr verzerrten Krystallen, welche die Formen (221), (101), (110) und (021) in gleicher Ausbildung, (100), (010) und (001) untergeordnet zeigen.

Rubidiumpermanganat steht bezüglich seiner Löslichkeit zwischen dem Cäsium- und Kaliumsalz und gleicht im Uebrigen diesen beiden Salzen vollkommen.

Ammoniumpermanganat ist schon früher beschrieben worden. Bemerken möchte ich noch, dass sich die wässrige Lösung beim Kochen unter Stickstoffentwicklung und Braunsteinabscheidung zersetzt:



In scharf getrocknetem Zustande ist das Salz sehr explosiv; ein starker Druck mit dem Pistill genügt, um es im Mörser zum Explodiren zu bringen.

Als ich es zum Zwecke der Bestimmung des specifischen Gewichtes zerreiben wollte, explodirte mir ein Mal eine Menge von etwa 0.1 g mit äusserst heftigem Knall; dabei entstand ein aus feinem Braunstein bestehender Rauch und zu gleicher Zeit trat ein heftiger, stark zum Husten reizender Ozongeruch auf. Will man das Salz fein pulvern, so empfiehlt es sich, dasselbe von Zeit zu Zeit durch Anhauchen etwas feucht zu machen und nachher im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure wieder zu trocknen.

München. Laboratorium des mineralog. Instituts.