

34. W. Manchot und H. Gall: Über einwertiges Mangan.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 6. Dezember 1926.)

Im Zusammenhang mit der kürzlich veröffentlichten Arbeit¹⁾ über einwertiges Eisen, Kobalt und Nickel habe ich die Frage, ob das Mangan sich zur einwertigen Stufe reduzieren läßt, in Angriff genommen. Zu diesem Zweck haben wir Kalium-mangan(II)-cyanid, K_4MnCy_6 , mit verschiedenen Reduktionsmitteln behandelt. Die Reduktion läßt sich mit Aluminiumgriß erreichen, noch bessere Wirkung hat Devardasche Legierung.

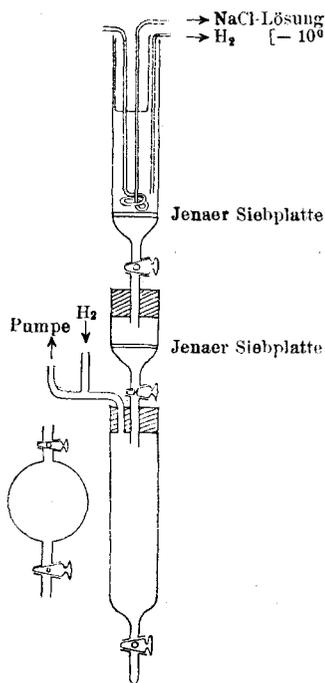
Das Ausgangsmaterial erhält man in bekannter Weise nach Straus²⁾ durch Zusammenbringen von Manganacetat mit überschüssigem Cyankalium. Aus der Lösung krystallisiert das Salz in glänzenden, stahlblauen Blättchen. Es ist sehr oxydabel und wenig haltbar. Seine bei Luft-Ausschluß bereitete Lösung ist fast farblos. Beim Stehen an der Luft wird sie jedoch bald durch Bildung von Kalium-mangan(III)-cyanid, K_3MnCy_6 , dunkler und schließlich braun.

Trägt man in die mit Natronlauge versetzte Lösung dieses Salzes Aluminiumgriß oder Devardasche Legierung ein, so sieht man von den einzelnen Teilchen des Metalls gelbe Schlieren ausgehen, und die Flüssigkeit färbt sich alsbald intensiv gelb. Die so entstehende kanariengelbe Lösung besitzt starke Reduktionswirkungen. Sie ist außerordentlich autoxydabel und gehört wohl zu den leichtest oxydierbaren Substanzen, die mir bei meinen Untersuchungen über Autoxydation vorgekommen sind. Die gelbe Lösung wird beim Schütteln mit Luft rasch völlig entfärbt und zeigt dann bei weiterer Luft-Einwirkung das Verhalten des Mangan(II)-cyanides, d. h. sie wird allmählich immer dunkler und schließlich unter Abscheidung von Braunstein zersetzt.

Alle Operationen müssen deshalb unter peinlichstem Luft-Ausschluß durchgeführt werden. Beim Kochen entwickelt die Lösung Wasserstoff, während das Ausgangsmaterial K_4MnCy_6 diese Eigenschaft nicht besitzt. Auch beim Aufbewahren der Lösung in geschlossenen und völlig mit der Flüssigkeit gefüllten Gefäßen entstehen schon bei Zimmer-Temperatur Gasblasen, und beim Öffnen ist Druck zu bemerken. Beim Kochen der für die Reduktion stark alkalisch gemachten Lösung läßt sich hierbei der Punkt, wo die Wasserstoff-Entwicklung beendet ist, auch an dem Auskrystallisieren des in dieser Lauge schwer löslichen blauen Kalium-mangan(II)-cyanides erkennen. Wegen dieser leichten Zersetzung des Wassers durch das einwertige komplexe Cyanür sind für seine Darstellung bestimmte Temperatur-Bedingungen sorgfältig zu beachten. Läßt man die Lösung, welche durch die Berührung mit dem Reduktionsmittel sich von selbst stark erwärmt, zu heiß werden, so wird der Reduktions-Effekt wieder zerstört. Kühlt man umgekehrt zu stark, so kommt die Reduktion gar nicht von der Stelle. Die mit Zimmer-Temperatur eingebrachte Lösung soll durch die auftretende Reaktionswärme nicht über 22° erwärmt werden. Ist diese Temperatur erreicht, läßt man sogleich durch die Kühlschlange (vergl. Fig.) einen raschen Strom einer auf -10° gekühlten Kochsalz-Lösung durchfließen, um eine Temperatur-Senkung

¹⁾ B. 59, 2445 [1926].²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 9, 6 [1895].

auf $+10^{\circ}$ zu erzielen. Die Reaktion ist mit den genannten Mengen dann gewöhnlich beendet und die Temperatur sinkt bei dem weiteren Operieren noch etwas tiefer.



Für die Ausführung der Reduktion bedienen wir uns der nebenstehend abgebildeten Apparatur. Den oberen Trichter des Apparates füllt man zunächst vom Hahn bis über die Siebplatte mit Quecksilber, verdrängt letzteres dann durch Wasser — beides, um Luft zu entfernen — und bringt auf die Platte Aluminiumgrieß oder Devardasche Legierung, füllt die ganze Apparatur mit Wasserstoff und hängt zugleich die Kühlschlange ein, die oben in ein weites Glasrohr eingeschmolzen ist, welches letztere dazu dient, die Öffnung des Trichters zu verkleinern, um Luft fernzuhalten. (Ein Gummistopfen zum Festhalten der Kühlschlange ist weniger praktisch, weil diese dann bei den notwendigen Hantierungen leicht zerbricht.) Man läßt, nachdem die ganze Apparatur mit Wasserstoff gefüllt ist, eine Lösung von ca. 0.8 g K_4MnCy_6 , gelöst in 25 ccm 10-proz. Natronlauge einfließen, worauf die Einwirkung des Reduktionsmittels unter Selbsterwärmung sogleich einsetzt, und reguliert die Temperatur, wie oben angegeben. Wenn der Effekt genügend scheint, läßt man durch Öffnen des oberen Hahns die Flüssigkeit in den zweiten Trichter einfließen, welcher zu einer nochmaligen Filtration durch eine Glas-Siebplatte dient und zur besseren Regulierung der Filtrier-Geschwindigkeit ebenfalls mit einem Hahn versehen ist. Die Operation erfordert bei richtigem Gelingen wenige Minuten. Längere

Fortsetzung hat keinen Zweck, weil dann Zersetzungen eintreten.

Um ein bekanntes Volumen des gelösten Reduktionsproduktes abzumessen, bedient man sich des neben dem Hauptapparat links gezeichneten, durch zwei Hähne verschließbaren Kugelgefäßes, welches mit Quecksilber gefüllt und an den untersten Trichter angehängt werden kann, wobei man unter Nachdrücken von Wasserstoff das Quecksilber durch die reduzierte Lösung verdrängt.

Den Reduktions-Effekt erkennt man an der Farbe der Lösung, welche bei richtig gelungenem Versuch intensiv gelb bis gelbbraun ist.

Um den Reduktions-Effekt zu bestimmen, kann man einerseits den von einer Lösung bekannten Mangan-Gehaltes entwickelten Wasserstoff messen, andererseits, was bequemer ist, den Jod-Verbrauch einer solchen Lösung ermitteln. Letzteres Verfahren beruht darauf, daß das komplexe Mangan(II)-cyanür Jod nicht verbraucht oder aber, daß, falls es dies tut, das etwa durch die alkalische Jod-Oxydation entstandene komplexe Mangan(III)-cyanür die gleiche Menge Jod beim Ansäuern wieder in Freiheit setzt, was auf dasselbe hinauskommt. Gibt man nämlich $K_4Mn(II)Cy_6$ mit einer genau gemessenen Menge Jod bei Gegenwart von Natronlauge zusammen, so wird beim Ansäuern genau die zugegebene Menge Jod zurückgemessen. Da es wegen der aus dem Reduktionsmittel herstammenden Metallverbindungen zeitraubend und umständlich gewesen wäre, das Verhältnis von reduziertem zu angewandtem Mangan in ein und derselben Lösung

zu bestimmen, wurde von dem Ausgangsmaterial gleichzeitig eine Mangan-Analyse ausgeführt, während die Reduktion in Gang gesetzt wurde. Aus dem hieraus berechneten Mangan-Gehalt der reduzierten Lösung und ihrem Jod-Verbrauch ergibt sich das Verhältnis von reduziertem zu angewandtem Manganosalz. Durch Nachwaschen mit ausgekochtem Wasser unter Vermeidung von Luft-Zutritt kann man hierfür die gesamte Lösung heraus-spülen.

Angew.: 0.0746 g Mn. Ber. 15.2 ccm H_2 (red.). Gef. 6.7 ccm H_2 (red.), entspr. 44.0 % Mn(I). — Angew.: 0.1199 g Mn. Ber. 24.4 ccm H_2 (red.). Gef. 11.3 ccm H_2 (red.), entspr. 46.3 % Mn(I). — Angew.: 0.1045 g Mn, Jod-Verbrauch: Ber. 19.02 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod. Gef. 13.01 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod, entspr. 68.4 % Mn(I). — Angew.: 0.1097 g Mn, Jod-Verbrauch: Ber. 19.97 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod. Gef. 14.38 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod, entspr. 72.0 % Mn(I). — Angew.: 0.1003 g Mn, Jod-Verbrauch: Ber. 18.27 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod. Gef. 14.66 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod, entspr. 80.2 % Mn(I).

Aus den vorstehenden Zahlen geht hervor, daß das zweiwertige Mangan bei günstigem Ausfall des Versuches ziemlich vollständig zur einwertigen Stufe reduziert wird. Doch bedarf es einiger Übung und Erfahrung, um die günstigsten Bedingungen zu treffen. Je intensiver gelb die Lösung geworden ist, um so besser ist die Reduktion gelungen.

Das Verhältnis zwischen angewandtem und reduziertem Mangan wird, wie in der Natur der Sache liegt, schwankend gefunden. Man erhält leicht etwa 40—50 % des angewandten Mangans in der einwertigen Form. Der höchste Reduktions-Effekt, den wir bisher erreichen konnten, betrug 80.2 % des angewandten Mangans.

Die Lösung des einwertigen komplexen Mangancyanides, vermutlich die Substanz $K_2Mn(I)Cy_3$ enthaltend, besitzt starke Reduktions-Wirkungen. Indessen ist eine Anzahl starker Reduktions-Wirkungen, wie das Bleichen von angesäuerter Indigo-Lösung, von Methylenblau, die Reduktion von ammoniakalischer Silber-Lösung, in ähnlicher Weise auch dem komplexen Cyanid des zweiwertigen Mangans eigen, was aus der Literatur über $K_4Mn(II)Cy_6$ kaum zu erkennen ist. Jedoch kann man namentlich mit ammoniakalischer Silber-Lösung erkennen, daß die Reduktions-Wirkung des einwertigen Mangans eine raschere und intensivere ist als die des zweiwertigen. Wichtigere und deutlich unterscheidende Merkmale sind — außer dem Jod-Verbrauch und der Wasserstoff-Entwicklung — folgende: Lackmus-Lösung wird von der alkalischen Lösung des einwertigen Mangans augenblicklich völlig entfärbt. Beim Stehen an der Luft bilden sich von der Oberfläche her alsbald blaue Schlieren. Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd bläut sofort die ganze Flüssigkeit. Die alkalische Lösung des Mangan(II)-cyanürs entfärbt auch in viel stärkerer Konzentration Lackmus nicht. Eine Mischung von Anthrachinon mit Natronlauge und etwas Alkohol wird beim Einfallen einiger Tropfen der Mn(I)-Lösung sofort intensiv rot, während Mangan(II)-cyanür diese Wirkung nicht hat. Ähnliches zeigt sich auch mit Anthrachinon-sulfonsäure. Mit Bleiacetat gibt die Mangan(I)-Lösung einen grauen Niederschlag von metallischem Blei in sehr feiner Verteilung. Auch aus Cadmium-Lösung wird das Metall grau in feiner Verteilung abgeschieden. Mangan(II)-cyanid gibt diese Erscheinungen nicht. Charakteristisch ist auch das Verhalten gegen das Nylandersche Wismut-Reagens, welches von der alkalischen Mangan(I)-Lösung augenblicklich reduziert wird, während die Mangan(II)-Lösung es nicht verändert.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit zu den früheren Mitteilungen über die gemischten Carbonyle des Rutheniums³⁾, Osmiums⁴⁾ und Iridiums⁵⁾ noch nachtragen, daß durch die Isolierung dieser Kohlenoxyd-Verbindungen die Zweiwertigkeit bei den genannten Elementen durch wohldefinierte Verbindungen noch mehr als bisher charakterisiert worden ist. Vom Iridium⁶⁾ sind eine Reihe Verbindungen der zweiwertigen Stufe bereits beschrieben, während für Osmium nur das von Ruff⁷⁾ in etwas unreiner Form erhaltene Dichlorid OsCl_2 , für Ruthenium die von Claus, später von Howe⁸⁾ beschriebene komplexe Säure H_4RuCy_6 und ihre Salze die zweiwertige Stufe vertreten. Für die Existenz von zweiwertigem Rhodium liegt aber bisher überhaupt noch kein Beleg vor. Für das Rhodium wurde also durch die Arbeit von Manchot und König zum erstenmal die zweiwertige Form durch eine wohldefinierte Verbindung festgelegt. Damit ist für alle Platinmetalle die zweiwertige Stufe bekannt, während die einwertige Stufe bei ihnen, wie es scheint, noch nicht beobachtet wurde.

Bei den Nachbar-Elementen des Eisens kennt man dagegen jetzt eine geschlossene, vom Mangan über Eisen, Kobalt und Nickel bis zum Kupfer sich erstreckende Reihe einwertig auftretender Elemente.

35. W. Tschelinzeff und B. Maxoroff: Darstellung und Eigenschaften der Pyrrol-*N*-carbonsäure, sowie ihres Amids, Pyrrolids und Glycin-Derivates.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität Saratow (Rußland).]

(Eingegangen am 11. November 1926.)

Der Ester der Pyrrol-*N*-carbonsäure ist zuerst von G. Ciamician und M. Dennstedt¹⁾ durch Einwirkung von Chlor-kohlensäure-ester auf Kalium-pyrrol, später von uns²⁾, durch Einwirkung des gleichen Esters auf Pyrrol-magnesiumbromid und neuerdings auch auf Pyrrol in Gegenwart von Natrium bzw. Natrium- oder Kaliumäthylat in absol. Äther erhalten worden. Da wir bei allen diesen Versuchen jedoch verhältnismäßig nur sehr kleine Ausbeuten an Ester erzielten, fragten wir uns, ob vielleicht ein Teil des Produktes verseift und in das Salz der Säure verwandelt worden sei. Dies veranlaßte uns, die bei der Zersetzung der Reaktionsprodukte mit Wasser entstehende Lösung etwas näher zu untersuchen; hierbei wurden wir zur Entdeckung der freien Pyrrol-*N*-carbonsäure geführt.

Weiterhin war zu prüfen, ob in der alkalischen Lösung der Reaktionsprodukte etwa nicht nur die Pyrrol-*N*-carbonsäure als Salz vorlag, sondern auch die mit ihr isomere Pyrrol- α -carbonsäure enthalten war. Von der ersteren Säure erwarteten wir, daß sie sich beim Ansäuern mit

¹⁾ Manchot und König, B. **57**, 2130 [1924].

²⁾ Manchot und König, B. **58**, 229 [1925].

³⁾ Manchot und Gall, B. **58**, 232 [1925].

⁴⁾ Claus, A. **107**, 137 [1857]; Seubert, B. **11**, 1761 [1878].

⁵⁾ Ruff, Ztschr. anorgan. Chem. **65**, 455 [1910].

⁶⁾ Howe, Journ. Amer. chem. Soc. **18**, 981 [1896].

⁷⁾ B. **15**, 2579 [1882]; A. **210**, 400.

⁸⁾ Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **1915**, I 161.