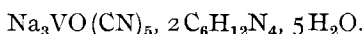


In 25 ccm Wasser löst man 10 g K.CN und 4 g Cu.CN, dann fügt man die Lösung von 8 g Magnesiumsulfat und 10 g Hexamethylentetramin in 50 ccm Wasser hinzu. Es findet sofort die Bildung einer krystallinischen Substanz statt, die an der Pumpe abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen wird.

0.6995 g Sbst.: 0.0950 g CuO und 0.1365 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.4970 g Sbst., nach Kjeldahl behandelt, neutralisierten 90 ccm  $n_{10}$ -Schwefelsäure.

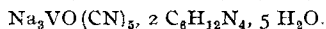
$\text{MgCu}(\text{CN})_3, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4, 9\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cu 10.45, Mg 4.00, N 25.33.

Gef. „ 10.85, „ 4.26, „ 25.35.



In 75 ccm Wasser löst man in der Wärme 25 g Natriumcyanid und 20 g Hexamethylentetramin; zur noch warmen Flüssigkeit fügt man 36 ccm einer Lösung von mit Natriumbicarbonat neutralisiertem Vanadylsulfat, welche 1.48 g Vanadin in vierwertiger Form enthält; es tritt dann sofort eine reichliche Abscheidung von schwach hellblauen, oktaedrischen Krystallen ein, die sich beim Abkühlen der Lösung noch vermehren.

0.0844 g Sbst.: 21 ccm N ( $16^\circ$ , 756 mm). — 1.0000 g Sbst. verbrauchten nach Zerlegung durch konz. Schwefelsäure und Reduktion der Vanadinsäure durch Schwefeldioxyd 16 ccm  $n_{10}$ -Kaliumpermanganat-Lösung. — 0.1600 g Sbst.: 0.1874 g  $\text{CO}_2$ , 0.0828 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.5000 g Sbst. gaben nach dem Glühen, Entfernen des Vanadins als Bleivanadat und des Bleis als  $\text{PbS}$  0.1674 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



Ber. N 28.63, V 8.02, C 32.07, H 5.39, CN 20.45, Na 10.85.

Gef. „ 28.71, „ 8.18, „ 31.94, „ 5.79, „ 20.16, „ 10.84.

Diese Additionsverbindung ist nur in Gegenwart eines Überschusses an Hexamethylentetramin beständig. In Wasser löst sie sich unter Zersetzung. Wenn man eine kleine Menge dieser Verbindung mit Pyridin anfeuchtet und dann Spuren von Wasser hinzugibt, beobachtet man eine intensiv violette Färbung, die beim Zufügen von mehr Wasser rotbraun wird. Wir behalten uns das Studium dieser neuen Farbeureaktion des Vanadins vor.

#### 428. G. A. Barbieri: Über neue Verbindungen des dreiwertigen Mangans.

(Eingegangen am 4. Oktober 1927.)

Bei Untersuchungen, die feststellen sollten, ob das Mangan mit Salicylsäure innere Komplex-Salze analog denen zu bilden vermag, welche von mir mit Palladium<sup>1)</sup>, Kobalt, Nickel<sup>2)</sup> und den zweiwertigen Radikalen  $\text{VO}^3$ ) und  $\text{OsO}_2^2$ ) erhalten wurden, beobachtete ich folgende Reaktion, die mir wegen ihrer Eigentümlichkeit des Interesses wert erscheint. Eine ammoniakalische Ammoniumsalicylat-Lösung färbt sich bei Zusatz eines Mangansalzes an der Luft zuerst gelbbraun; dann fällt langsam eine graue

1) Atti R. Accad. Lincei 1914, I 880.

2) Atti R. Accad. Lincei 1916, II 74.

3) Atti R. Accad. Lincei 1914, II 408.

Substanz aus, welche unter dem Mikroskop als feinste, nadelförmige, zu Büscheln vereinigte Krystalle erscheint. Wenn man die Lösung, um die Wirkung des Luft-Sauerstoffs zu unterstützen, in dünner Schicht in sehr weiten, flachen Gefäßen aufstellt, so wird sie nach und nach dunkler und bedeckt sich hier und da mit kreisförmigen Flecken von weißlichem, seidigem Glanz, welche Schimmelpilz-Kolonien gleichen. Diese Flecke vergrößern sich langsam und überdecken schließlich die ganze Oberfläche der Lösung mit einer Art von Belag, der sich immer von neuem bildet, wenn man ihn entfernt. Wenn man die Lösung dagegen in einen Destillierkolben gibt und einen schnellen Luft-Strom hindurchleitet, so wird sie braun, trübt sich und verwandelt sich endlich in einen grauen, krystallinischen Schlamm, der aus feinen Nadeln besteht.

Diese Darstellungsmethoden erfordern einige Stunden und geben kein sehr reines Produkt, weil sich gegen das Ende der Reaktion, zusammen mit der krystallinischen Substanz, ein amorpher, schwärzlicher Niederschlag bildet, wahrscheinlich Manganihydroxyd. Um die graue, krystallinische Verbindung in wenigen Minuten, in guter Ausbeute und reinem Zustande zu erhalten, muß man anstatt des Luft-Sauerstoffs den Sauerstoff eines Persulfats anwenden und folgendermaßen arbeiten: 22 g Salicylsäure werden in 40 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0.90 gelöst und mit 100 ccm Wasser verdünnt (Lösung I). 9.6 g Mangansulfat-Hydrat werden in 100 ccm Wasser gelöst (Lösung II). 5.40 g Kaliumpersulfat werden nach dem Zerkleinern in einem Mörser kalt in möglichst wenig Wasser gelöst (Lösung III). Zu Lösung I fügt man zuerst Lösung II, dann Lösung III. Nach 10–15 Min. ist die Flüssigkeit von einer weißlichen, krystallinischen Masse erfüllt, die an der Pumpe abgesaugt, mit einer konz. Ammoniumnitrat-Lösung, dann mit einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Äther ausgewaschen und endlich im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird.

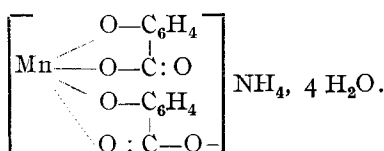
In trockenem Zustande bildet die Substanz eine graue, kompakte, leichte Masse. Sie ist in Wasser und Alkohol mit brauner Farbe löslich. Aus ihren Lösungen wird sie in krystallinischer Form durch Ammoniumnitrat oder -chlorid gefällt; aus sauren Kaliumjodid-Lösungen macht sie Jod frei; ihre braunen Lösungen in verd. Schwefelsäure werden von Wasserstoffsperoxyd, schwefliger Säure, Hydrazin und anderen Reduktionsmitteln entfärbt. In konz. Kaliumcyanid-Lösungen löst sie sich schnell und bildet  $K_3Mn(CN)_6$ , welches durch Zusatz von Alkohol krystallinisch gefällt wird.

Bei der qualitativen Analyse wurden nur Mangan, Salicylsäure und Ammoniak nachgewiesen. Die quantitative Analyse lieferte folgende Resultate:

0.4930 g Stbst.: 0.902 g  $Mn_2O_4$ . — 0.2713 g Stbst.: 0.4035 g  $CO_2$ , 0.1196 g  $H_2O$ . — 0.9865 g Stbst., mit Ätznatron destilliert, neutralisierten 23 ccm  $n_{10}$ -Schwefelsäure. — 0.4172 g Stbst. machten aus einer mit Salzsäure angesäuerten Kaliumjodid-Lösung Jod frei, entspr. 9.6 ccm  $n_{10}$ -Natriumthiosulfat-Lösung.

$Mn(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown CO.O \end{smallmatrix})_2 NH_4, 4 H_2O$ . Ber. Mn 13.17, C 40.28, H 4.83, N 3.36, aktiver O 1.92.  
Gef. „ 13.18, „ 40.56, „ 4.93, „ 3.26, „ 1.84.

Das chemische Verhalten dieser Verbindung und die Resultate ihrer Analysen zeigen, daß das Mangan in ihr dreiwertig ist. Durch doppelte



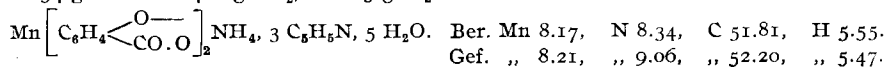
Umsetzung, wenn man z. B. die Substanz mit Silber-, Thallium-, Luteo-Kobaltsalzen, welche das Ammoniak ersetzen und unlösliche Niederschläge bilden, behandelt, kann man leicht die Existenz eines ziemlich stabilen Komplexes aus 3-wertigem

Mangan mit 2 Mol. Salicylsäure nachweisen. Es handelt sich daher um ein Ammonium-manganisalicylat, dem nach der Koordinations-Theorie und in Übereinstimmung mit anderen, von mir beschriebenen, komplexen Salicylaten nebenstehende Strukturformel zuzuschreiben ist.

Das Ammonium-manganisalicylat ist in Pyridin mit grüner Farbe löslich. Wenn das Pyridin in einer zur Bildung von einer Art Schlamm kaum genügenden Menge zu der Verbindung gefügt wird, so bemerkt man unter dem Mikroskop nicht nur eine Veränderung der Farbe, sondern auch des Aussehens der Krystalle. Die feinen Nadeln des Manganisalicylats verwandeln sich in grüne, tafelförmige Krystalle. Dies beweist, daß das Pyridin mit dem Ammonium-manganisalicylat unter Bildung einer neuen Verbindung reagiert. Um letztere rein zu erhalten, löst man das frisch bereitete, noch feuchte Ammonium-manganisalicylat unter schwachem Erwärmen in möglichst wenig Pyridin; die grüne Lösung setzt, sich selbst überlassen, langsam eine krystallinische Substanz in feinen, gut ausgebildeten Täfelchen ab, die an der Pumpe abgesaugt und zwischen Fließpapier getrocknet werden.

Sie wurden analysiert, während sie noch nach Pyridin rochen, weil sie, der Luft ausgesetzt oder noch mehr im Vakuum, unter Braunfärbung Pyridin verlieren.

0.9374 g Sbst.: 0.1070 g  $Mn_2O_4$ . — 0.1310 g Sbst.: 10.7 ccm N (24°, 756 mm). — 0.1254 g Sbst.: 0.2400 g  $CO_2$ , 0.0613 g  $H_2O$ .



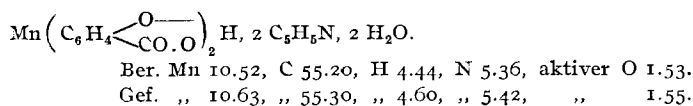
Die für Stickstoff und Kohlenstoff gefundenen Werte zeigen, daß die Verbindung einen geringen Überschuß an Pyridin enthielt: Die Stickstoff-Bestimmung, mit demselben Produkt nach 2-stdg. Stehen im Vakuum wiederholt, gab folgendes Resultat: 0.2048 g Sbst.: 15.2 ccm N (27°, 755 mm), wonach sich ein Stickstoffgehalt von 8.06% berechnet.

Wie schon gesagt, verliert die grüne Verbindung Pyridin und verwandelt sich in ein braunes Produkt. Dasselbe beobachtet man, wenn man die grüne Verbindung mit Chloroform behandelt, wodurch sie, ohne sich zu lösen, in das braune, mikroskopisch nicht krystallisierte Produkt verwandelt wird.

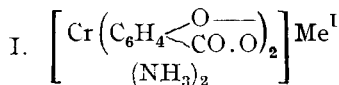
Die Analyse ergibt: 10.02% Mn, 51.87% C, 7.75% N. Aus diesen Zahlen berechnen sich auf 1 Atom Mangan 3.03 Atome Stickstoff und 23.7 Atome Kohlenstoff. Daraus ist zu schließen, daß durch Einwirkung des Chloroforms das grüne Produkt etwas mehr als 1 Mol. Pyridin verloren hat.

Wenn die grüne Verbindung bis zur Sättigung in Alkohol gelöst wird, so bemerkt man beim Zufügen von Eisessig zur olivgrünen Lösung (10 ccm Eisessig auf 100 ccm der Lösung), daß die Lösung schwarz wird, und in einigen Stunden setzt sich dann eine schwarze, glänzende, krystallinische Substanz ab, die in Wasser unlöslich ist und nicht nach Pyridin riecht. Sie wird im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und gibt bei der Analyse folgende Resultate:

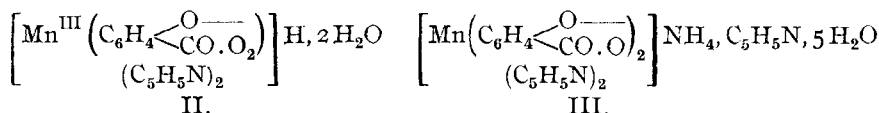
0.3546 g Sbst.: 0.0524 g  $Mn_2O_4$ . — 0.1306 g Sbst.: 0.2648 g  $CO_2$ , 0.0537 g  $H_2O$ . — 0.1134 g Sbst.: 5.6 ccm N (26°, 756 mm). — 0.4958 g Sbst., mit Salzsäure und Kaliumjodid behandelt, machten Jod entspr. 9.6 ccm einer  $n_{10}$ -Natriumthiosulfat-Lösung frei.



Die Erklärung der Struktur der beschriebenen Verbindungen wird leicht, wenn sie mit den Disalicylato-diamminchromaten verglichen werden, die in einer früheren Abhandlung von mir beschrieben worden sind, und deren Struktur durch die Formel I ausgedrückt wird.



Wenn man die Analogie der komplexen Verbindungen des 3-wertigen Mangans und des 3-wertigen Chroms, sowie die gleiche Koordinationszahl 6, die das 3-wertige Mangan in den komplexen Cyaniden, Oxalaten und Chloriden, ferner im Acetyl-acetonat besitzt, berücksichtigt, so kann man ungezwungen der schwarzen Verbindung, die man durch Einwirkung von Essigsäure erhält, die Strukturformel II zuschreiben, während der grünen Verbindung, die ein leicht ersetzbares Pyridin-Molekül enthält, die Formel III zukommen würde.



Um die Koordinationszahl 6 des Mangans auch in der Ausgangssubstanz, dem Ammonium-manganisalicylat, zu erhalten, kann man annehmen, daß von ihren 4 Wasser-Molekülen 2 zum inneren Komplex gehören.

Weitere Untersuchungen werden zeigen, ob diese Vermutungen gerechtfertigt sind.

#### 429. G. A. Barbieri:

#### Über ein neues Salz des zweiwertigen Silbers.

(Eingegangen am 4. Oktober 1927.)

In der chemischen Literatur sind nur zwei Verbindungen des 2-wertigen Silbers beschrieben: das Silbersuperoxyd,  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ , und eine Pyridin-Verbindung des Silberpersulfats,  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{S}_2\text{O}_8, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Das Silbersuperoxyd, welches zum ersten Male von Ritter zu Anfang des vorigen Jahrhunderts erhalten wurde und dann den Gegenstand zahlloser Untersuchungen bildete, ist von Mendelejeff<sup>1)</sup> als wahres Peroxyd der Formel  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  analog dem Natriumperoxyd  $\text{Na}_2\text{O}_2$  angesehen und von Brauner<sup>2)</sup> als ein salzartiges Oxyd aufgefaßt worden, welches das Silber gleichzeitig in 1-wertiger und in 3-wertiger Form enthält:  $\text{Ag}_4\text{O}_4 = \text{Ag}_2^{\text{I}}\text{O}, \text{Ag}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ .

Daß das Oxyd  $\text{AgO}$  kein wahres Peroxyd darstellt, ist 1908 von mir<sup>3)</sup> gezeigt worden. Von da ab beginnen die direkten Versuche, irgend eine Verbindung darzustellen, in welcher das 2-wertige Silber komplexen Ionen angehört. Ich versuchte vor allem, Verbindungen zu oxydieren, in welchen das Silber einen Teil des Anions bildet, und behandelte das Silberpyrophosphat in Gegenwart eines Überschusses an Natriumpyrophosphat und das Silbercarbonat in Gegenwart eines Überschusses an Kaliumbicarbonat mit Kaliumpersulfat in der Wärme. In beiden Fällen erhielt

<sup>1)</sup> Principes de Chimie, Vol. II, 458.

<sup>2)</sup> B. 40, 3371 [1907].

<sup>3)</sup> Atti R. Accad. Lincei 1906, I 508.