

Es wurde die Reduzierbarkeit schwefelsaurer Lösungen von Niob-säure mit dem Zinkreduktor erneut untersucht und eine genügend reproduzierbare Arbeitsweise beschrieben, welche eine durchschnittlich 93,5-proz. Reduktion ergab.

Die bei der Oxydation auftretenden Farbänderungen von Nb<sup>III</sup>-Schwefelsäure wurden im Zusammenhang mit dem begleitenden Potentialverlauf bei der elektrometrischen Titration diskutiert und zu deuten versucht.

Über einen orientierenden Versuch zur spektralanalytischen Gehaltsbestimmung eines Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gemisches in Anlehnung an die Methode von *P. Hermann* wird berichtet, wobei die Anregung im Hochspannungsbogen erfolgte.

Laboratorium für anorganische Chemie,  
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

---

## 282. Zur Kenntnis von Natrium- und Kaliumhexacyanomanganat (I)

von *W. D. Treadwell* und *Werner E. Raths*.

(27. IX. 52.)

Die Cyankomplexe des Mangans bieten ein besonderes Interesse bezüglich der Lage ihrer Redoxpotentiale und der Stabilisierung der einwertigen Stufe des Mangans durch die Komplexbildung. Zur Deutung der Konstitution der Komplexe interessiert ihr magnetisches Verhalten. Infolge der leichten Oxydierbarkeit derselben bereitet jedoch die Reindarstellung in fester Form besondere Schwierigkeiten. Hierbei können Farbänderungen auftreten, welche der Erklärung bedürfen. Es soll daher im folgenden über die Reindarstellung von Cyanomanganat(I), über den Potentialverlauf bei seiner Oxydation, ferner über die Kristallstruktur und das magnetische Verhalten des Kaliumsalzes berichtet werden.

*W. Manchot* & *H. Gall*<sup>1)</sup> haben erstmalig die Reduktion von Cyanomanganat(II) zu Cyanomanganat(I) beschrieben. Die Reduktion gelang mit Aluminiumgries und mit *Devarda*'scher Legierung in natronalkalischer Lösung. Aus der jodometrischen Titration und aus der Wasserstoffentwicklung beim Erwärmen der Lösung konnten die Autoren eine etwa 80-proz. Reduktion von Mn<sup>II</sup> zu Mn<sup>I</sup> in der cyanalkalischen Lösung feststellen. *G. Grube* & *W. Brause*<sup>2)</sup> bedienen sich der elektrolytischen Reduktion in 1,5-m. KCN unter Verwendung

<sup>1)</sup> B. 60, 191 (1927).

<sup>2)</sup> B. 60, 2273 (1927).

einer Platinkathode. Es gelang ihnen, das Reduktionsprodukt als weisses Kaliumsalz zu isolieren. Aus ihren Analysendaten lässt sich ein Gehalt ihres Reduktionsproduktes an  $Mn^I$  von 80% berechnen. *Grube & Brause* berechneten aus ihren Analysen die Formel des Niederschlages als  $K_3[Mn(CN)_4]$ . Bald darauf haben *W. Manchot & H. Gall*<sup>1)</sup> ihre Reduktionsversuche mit Aluminiumgries erneut aufgenommen. In eine abgestimmte Lösung von Natriumhydroxyd, Natriumcyanid und Natriumacetat bzw. deren Kaliumsalze wurde die mit Aluminiumgries reduzierte Lösung von Natriumhexacyanomanganat(II) einlaufen gelassen, wobei nur Salze von  $[Mn(CN)_6]^{-5}$  gefällt wurden. Bei längerem Waschen veränderte sich die Zusammensetzung des ursprünglichen feinkörnigen, weissen Niederschlages. Wurde das Natriumcyanid in der Fällungslösung weggelassen und lange gewaschen, so erhielten sie ein Produkt der Formel:  $Na_2[Mn(CN)_3]$ . Wurde jedoch auch beim Auswaschen noch Natriumcyanid verwendet, so hinterblieb stets ein Niederschlag von der Formel:  $Na_5[Mn(CN)_6]$ . Mehr zufällig wurde auch ein Niederschlag mit dem Verhältnis  $Na : Mn = 3 : 1$  angetroffen, der offenbar darauf hinweist, dass unter Umständen auch eine Tendenz zur Bildung von Doppelsalzen besteht. Die Autoren vermuten, dass  $Na_2[Mn(CN)_3]$  und  $Na_5[Mn(CN)_6]$  die Grenzformen darstellen, wobei  $K_5[Mn(CN)_6]$  zufolge seiner Schwerlöslichkeit das stabilste Salz in der Reihe der Mangan(I)-cyanokomplexe darstellt.

Das allmähliche Bläulichwerden der anfänglich weissen Salze schreiben *Manchot & Gall* dem entwässernden Einfluss des absoluten Waschalkohols zu. Aus ihren Analysendaten ist jedoch nicht zu entnehmen, ob ihre Niederschläge Kristallwasser enthalten haben. *W. D. Treadwell & Dora Huber*<sup>2)</sup> isolierten bei der elektrolytischen Reduktion von  $5 \cdot 10^{-3}$ -m.  $MnSO_4$  in 1,5-m. KCN einen Niederschlag, der auf Grund der Titration mit Ferricyanid  $Mn^I : Mn^{II} 1 : 1$  enthielt. Aus der Analyse des weissen Niederschlages, durch Bestimmung von K, Mn und CN, wurde die Formel:  $K_2[Mn(CN)_3] \cdot K_4[Mn(CN)_6]$  abgeleitet. Ob es sich dabei um eine zufällige Mischung oder ein in einem grösseren Konzentrationsbereich der Lösung konstantes Doppelsalz gehandelt hat, wurde indessen nicht abgeklärt. Immerhin hatten die Versuche gezeigt, dass die elektrolytische Reduktion zur Herstellung von Cyanomanganat(I)-Salzen besonders geeignet ist. Sie wurde daher auch bei den folgenden Versuchen an erster Stelle verwendet.

Mit Rücksicht auf die extrem leichte Oxydierbarkeit von Cyanomanganat(II) und insbesondere von Cyanomanganat(I) erwies es sich als unbedingt nötig, die zur Analyse dienenden Lösungen und Niederschläge unter vollständigem Luftabschluss zu handhaben. Auch die Titrationsflüssigkeiten mussten für genaue Bestimmungen voll-

<sup>1)</sup> B. 61, 1135 (1928).

<sup>2)</sup> Helv. 26, 10 (1943).

kommen von Luft befreit werden. Die hierzu entwickelten Apparaturen sollen daher im folgenden beschrieben werden.

Die Apparatur zur Titration mit luftfreien Lösungen unter Luftabschluss. Die Apparatur von *W. D. Treadwell & R. Nieriker*<sup>1)</sup>, welche unter Anbringung von kleinen Modifikationen auch bei den titrimetrischen Studien von *H. Guyer, G. Bischofberger & Renate Hauser*<sup>2)</sup> verwendet worden war, konnte durch einige Ergänzungen auch für unsere Versuche eingerichtet werden. Fig. 1 zeigt schematisch den entwickelten Aufbau.

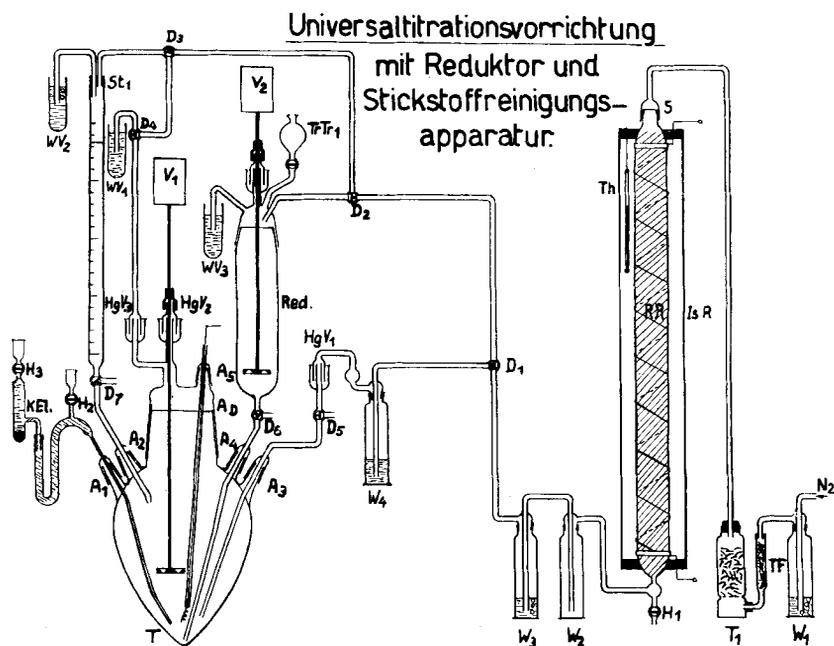


Fig. 1.

Der Titrierbecher T fasst 250 cm<sup>3</sup> und gestattet in seiner konischen Verjüngung auch noch die Titration von wenigen cm<sup>3</sup> auszuführen.

Die Einführungen in den Becher sind von links nach rechts: A<sub>1</sub> die Flüssigkeitsbrücke zur Normalelektrode, A<sub>2</sub> die unter Luftabschluss stehende Bürette, V<sub>1</sub> ein Vibromischer, A<sub>5</sub> die aus einer Platinspirale bestehende Potentialsonde, A<sub>4</sub> die Zuführung der zu titrierenden Lösung, A<sub>3</sub> eine Zuleitung von reinem Stickstoff, welche zur Entlüftung und zur Rührung von kleinen Flüssigkeitsmengen dient.

Mit A sind allgemein Glasschliffe bezeichnet. Um das Eindringen von Fett in den Titrierbecher möglichst zu vermeiden, sind durchwegs aufgesetzte Schliffe verwendet worden. Mit HgV sind Quecksilbersverschlüsse, mit WV Wasserverschlüsse bezeichnet. RR ist ein Kupferkontakt auf Bimsstein von 90 cm Länge und 4 cm Durchmesser nach *Meyer-Ronge*<sup>3)</sup>, der auf 180–210° gehalten wurde und dazu diente, den verwendeten Bombenstickstoff vollständig von Luft zu befreien.

<sup>1)</sup> Helv. **24**, 1069 (1941).

<sup>2)</sup> *H. Guyer*, Diss. ETH., Zürich 1945; *G. Bischofberger*, Diss. ETH., Zürich 1950; *Renate Hauser*, Diss. ETH., Zürich 1950.

<sup>3)</sup> Z. angew. Ch. **52**, 637 (1937).

Nachdem der Kontakt zu  $\frac{3}{4}$  erschöpft war (erkennbar an der Farbänderung der Schicht), wurde er bei 200° 3 Std. mit einem Wasserstoffstrom von 2—3 cm<sup>3</sup>/Sek. regeneriert.

Zur Prüfung wurde der Stickstoff aus dem Reduktor durch eine alkalische, reinweise Suspension von Mn(OH)<sub>2</sub> geleitet. (Eine zweckmässige Anordnung zur Herstellung des Reagens unter Luftabschluss und zur zeitweisen Einschaltung des Prüfers in den Gasstrom zeigt *Renate Hauser*<sup>1)</sup>. Auch nach 12stündigem Durchleiten des Stickstoffs konnte keine Spur einer Bräunung des suspendierten Mn(OH)<sub>2</sub> beobachtet werden. Unter denselben Prüfungsbedingungen zeigte eine schwefelsaure Lösung von Leukoindigo, die in einem *Cadmiumreduktor*<sup>2)</sup> hergestellt worden war, keine Spur einer Blaufärbung. Das Potential einer frisch bereiteten verdünnten Lösung von K<sub>4</sub>[Mn(CN)<sub>6</sub>] in 1,5-m. KCN blieb beim Durchleiten des gereinigten Stickstoffs konstant.

Der elektrolytische Reduktor: Vorversuche hatten gezeigt, dass zur vollständigen Reduktion der Cyanomanganatlösungen zu Komplexen des einwertigen Mangans eine homogene kathodische Stromdichte, unter Vermeidung jeglicher Stromschatten, unerlässlich ist. Fig. 2 zeigt den Bau des verwendeten Reduktors. Als Anode wurde eine Schlange aus Bleirohr gewählt, mit eng aneinanderliegenden Windungen, womit zugleich der Anolyt gekühlt werden konnte. Von links nach rechts seien folgende Bestandteile erwähnt:

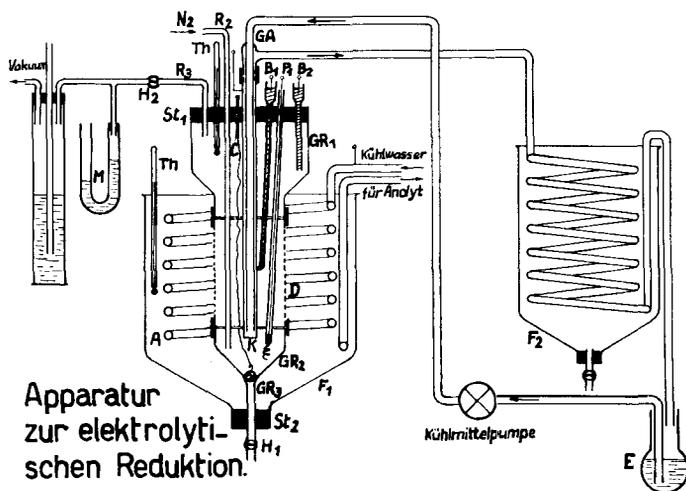


Fig. 2.

Vakuum und das Wassermanometer M dienen dazu, den im Kathodenraum belassenen hydrostatischen Überdruck der Flüssigkeitsäule nach Bedarf zu vermindern. Th ist ein Thermometer, C ein verstellbarer Faden mit einer geschliffenen Glaskugel am Ende, welche den Kathodenraum vor dem Übergang in das Ablaufrohr zu verschliessen gestattet. Diese Einrichtung dient dazu, einen gebildeten Niederschlag zwischen GR<sub>3</sub> und H<sub>1</sub> aufzunehmen, so dass nun die Hauptmenge des Katholyten entfernt oder ausgetauscht werden kann. GA ist die als Kühler ausgebildete amalgamierte Kupferkathode, B<sub>1</sub> der Stromschlüssel zur Normalelektrode, um das Potential der arbeitenden Kathode verfolgen zu können, P<sub>1</sub> eine Platinsonde zur Messung des Potentials der Lösung, B<sub>2</sub> die zugehörige Flüssigkeitsverbindung zur Normalelektrode, F<sub>2</sub> ist ein mit Eis-Kochsalz beschickter Kühler, E ein Vorratsgefäss für die umlaufende Kühlflüssigkeit, bestehend aus

<sup>1)</sup> Diss. ETH., Zürich 1950, Fig. 1.

<sup>2)</sup> Vgl. *W. D. Treadwell*, *Helv.* **4**, 551 (1921).

einer Wasser-Alkohol-Mischung. D ist ein Tondiaphragma, welches mit kräftigen Gummiringen an die genau passenden Glasteile angeschlossen ist.

Aus dem Reduktor konnte die Kathodenflüssigkeit direkt in das entlüftete Titrationsgefäß abgelassen werden. In den Stromkreis des Reduktors war zur Bestimmung der Stromausbeute ein Kupfercoulometer eingeschaltet.

Darstellung von  $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  in Lösung. Die Reduktion:  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-4} + 1 e \rightarrow [\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-5}$  lässt sich nach unsern Erfahrungen praktisch vollständig auf elektrolytischem Wege ausführen, wobei das Natriumsalz als Lösung, das schwer lösliche Kaliumsalz in der Form eines sehr feinkörnigen weissen Niederschlages erhalten wird. Im folgenden soll zunächst die Darstellung von Lösungen des Natriumsalzes beschrieben werden.

In den Kathodenraum des Reduktors von Fig. 2 wurden  $15 \text{ cm}^3$  0,1-m.  $\text{MnSO}_4$  +  $85 \text{ cm}^3$  1,87-m.  $\text{NaCN}$  eingefüllt, woraus eine Lösung 0,015-m.  $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  in 1,5-m.  $\text{NaCN}$  entsteht, die sehr luftempfindlich ist. Um bei der Reduktion eine Abscheidung des sehr schwerlöslichen Kaliumcyanomanganat(I) zu vermeiden, muss die Lösung mit vollständig kaliumfreiem Natriumcyanid hergestellt werden.

Als Kathode mit hoher Überspannung wurde ein mit Innenkühlung versehenes, zu jedem Versuch frisch amalgamiertes Kupferrohr von  $23,8 \text{ cm}^2$  wirksamer Oberfläche angewendet. Als Anolyt wurde zu allen Versuchen 1,0-m.  $\text{NaOH}$  verwendet mit einer eng gewickelten Spirale aus Bleirohr als Anode, mit welcher der Anolyt gekühlt werden konnte.

Um ein Übertreten des höher stehenden Katholyten in den Anodenraum zu verhindern, wurde der herrschende Überdruck im Kathodenraum durch ein fein regulierbares Vakuum mit der Anordnung in Fig. 2 auf 3–4 cm Wassersäule gehalten. Durch einen kräftigen Stickstoffstrom wurde der Katholyt dauernd gerührt und der Verlauf der Reduktion mit Hilfe des Potentials der in den Katholyten eingeführten Platinsonde  $P_1$  verfolgt. Der Reduktionsgrad kann so näherungsweise bestimmt werden, da das Reduktionspotential der Lösung durch die *Nernst'sche* Formel gut dargestellt wurde, wie weiter unten noch gezeigt werden soll.

Tab. 1 orientiert über den zeitlichen Verlauf eines typischen Reduktionsversuches mit Angabe der Farbänderung der Lösung. In der 3. Spalte sind die aus den Sondenpotentialen berechneten Gehalte der Lösung von  $\text{Mn}^{\text{I}}$  aufgeführt.

**Tabelle 1.**

Kathode:  $\text{Cu}_{\text{amalg.}}$  Kath.-Stromdichte: 0,020 Amp/cm<sup>2</sup>  
 Anode: Pb Katholyt: 0,015-m.  $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  in 1,5-n.  $\text{NaCN}$   
 Temp. d. Kath.: 4° Temp. d. Anolyten: 10°

Elektrolysedauer Min.	$E_{\text{H}}$ mV	% $\text{Mn}^{\text{I}}$	Farbe der Lösung
0	–260		rot-braun
2	284		Beginn der Wasserstoffentw.
4	967		hellgelb
10	990		
20	1014	18	
40	1041	38,6	stark gelb
60	1049	46,2	
80	1053	50,0	
100	1060	56,8	
120	1063	59,6	braun-gelb

Stromausbeute = 6,0%

Als weiterer Anhaltspunkt für den Grad der Reduktion kann die Farbe der Lösung dienen, welche am Schluss einen konstanten braungelben Ton annimmt. Die genaue Bestimmung von Extinktionskurven ist in Vorbereitung.

Die anfänglich braunrote Färbung der Lösung rührte vermutlich von Spuren an kolloidal gelöstem Mangandioxydhydrat her. Der Vergleich der Sondenpotentiale des Katholyten mit den genaueren Gleichgewichtspotentialen  $E_H$  der Lösung nach Tab. 2, welche bei intensiver Rührung mit dem Vibromischer erhalten worden sind, zeigt, dass die Sonde im Katholyten infolge der unzureichenden Rührung zu positive Potentiale angezeigt hat. Am Schluss der Reduktion betrug die Differenz sogar 1102—1063 = 39 mV. Bis -400 mV, entsprechend dem Gebiet von  $Mn^{II}$  und  $Mn^{III}$ , war jedoch die Einstellung der Sondenpotentiale ausgezeichnet.

Mit dem anfänglichen Potentialwert von  $E_H = 1102$  mV nach Tab. 2 berechnet sich der Gehalt der Lösung zu 87,2%  $Mn^I$ , während die genaue Titration derselben mit 0,1-m.  $K_3[Fe(CN)_6]$  89,67%  $Mn^I$  ergeben hat.

Tabelle 2.

0,1-m. Feic <sup>1)</sup> cm <sup>3</sup>	$E_H$ mV	$E_H^0$ mV	0,1-m. Feic cm <sup>3</sup>	$E_H$ mV	$E_H^0$ mV
0,00	-1102	-1047	12,35	-386,0	-228,7
1,01	1090	1051	12,43	354,2	235,2
2,06	1077	1050	12,60	338,4	238,9
3,00	1069	1050	13,01	318,3	242,7
4,02	1063	1052	14,02	293,9	243,6
5,01	1067	1054	16,05	270,0	244,6
6,01	1050	1054	19,02	245,5	244,1
7,02	1042	1054	22,03	221,0	243,9
8,05	1035	1055	24,00	199,3	243,8
9,04	1026	1056	25,01	178,9	242,9
10,00	1015	1056	25,61	151,5	233,5
11,02	998	1056	25,89	126,6	233,2
11,62	982	1051	26,00	103,6	243,0
12,03	960	1058	26,04	86,0	253,6
12,19	940	1059	26,08	+218,3	+402,5
12,27	912	1058	26,16	285,0	428,0
12,31	876	1062	26,35	323,5	439,1
—	—	—	27,00	394,9	480,2

$$E_H^0 Mn^I/Mn^{II} = -1053 \pm 2 \text{ mV}$$

$$E_H^U Mn^I/Mn^{II} (12,32 \text{ cm}^3) = -645 \pm 3 \text{ mV}$$

$$E_H^0 Mn^{II}/Mn^{III} = -244,0 \pm 0,3 \text{ mV}$$

$$E_H^U Mn^{II}/Mn^{III} (26,06 \text{ cm}^3) = -115,4 \pm 2 \text{ mV}$$

$Mn^I$ -Gehalt zu Anfang 89,67%

Titration der reduzierten Lösung: Nach beendeter Elektrolyse wurden ca. 100 cm<sup>3</sup> der reduzierten Lösung unter Vermeidung jeglichen Luftzutrittes in das Titrationgefäß von Fig. 1 abfließen gelassen und mit einer entlüfteten Lösung von 0,1-m.  $K_3[Fe(CN)_6]$  bei 25° titriert. Die Oxydation von  $Mn^I$  zu  $Mn^{II}$  und von  $Mn^{II}$  zu  $Mn^{III}$  verläuft hierbei mit zwei scharf ausgeprägten Potentialstufen, wobei der Potentialverlauf bis in die unmittelbare Nähe der Potential sprünge durch die *Nernst*'schen Gleichungen für 25°

$$E_H = E_H^0 + 59,14 \log \frac{Mn^{II}}{Mn^I} \text{ mV} \quad 1)$$

<sup>1)</sup> Feic == Ferricyanid.

und

$$E_H = E_H^0 + 59,14 \log \frac{Mn^{III}}{Mn^{II}} \text{ mV} \quad 2)$$

gut dargestellt wird, wie aus Tab. 2 zu ersehen ist. Fig. 3 ist die graphische Darstellung des beobachteten Potentialverlaufs bei der Titration.

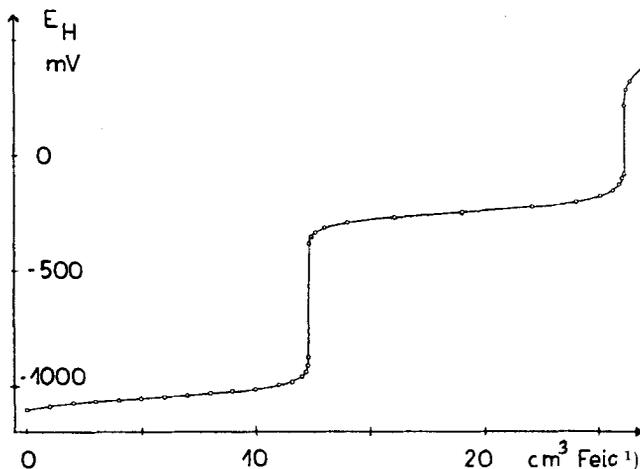


Fig. 3.

Durch Variation der Versuchsbedingungen wurden nun optimale Bedingungen für die Reduktion aufgesucht. In Tab. 3 sind die Daten einer solchen Versuchsreihe zusammengestellt.

Tabelle 3.

Katholyt: Na <sub>4</sub> [Mn(CN) <sub>6</sub> ]	NaCN	Temp. °C	Kath.-Stromdichte Amp/cm <sup>2</sup>	KSD Konz	Red.D. Min.	Stromausb. %	Mn <sup>I</sup> %
0,015-m.	1,5-m.	18	0,020	1,3	80	6,1	53,5
0,015	2,0	4	0,020	1,3	150	6,0	89,7
0,010	2,0	2	0,010	1,0	60	12,3	65,5
0,010	2,0	2	0,010	1,0	120	7,3	80,0
0,010	2,0	2	0,010	1,0	180	5,1	86,5
0,010	2,0	2	0,020	2,0	150	3,1	90,1
0,010	2,0	2	0,040	4,0	150	1,6	92,1
0,020	2,0	2	0,040	2,0	150	2,8	90,5
0,030	2,0	2	0,040	1,3	150	3,6	88,5
0,040	2,0	2	0,040	1,0	150	4,3	76,9
0,040	2,0	2	0,004	0,1	150	22,3	34,6

Intensive Rührung des Katholyten und Kühlung desselben auf 2° begünstigen die Erlangung hoher Mn<sup>I</sup>-Gehalte, die jedoch nur mit Stromausbeuten von wenigen Prozenten erzielt werden konnten. Die 5. Spalte der Tab. enthält die Quotienten aus der Kathodenstromdichte und der Konzentration des Mangans im Katholyten.

1) Feic == Ferricyanid.

Die in Tab. 3 aufgeführten Lösungen sind mit 0,1-n.  $K_3[Fe(CN)_6]$  elektrometrisch titriert worden. Aus den Titrationskurven sind dann analog zu Tab. 2 die zugehörigen Normalpotentiale  $E_H^0$  und Umschlagspotentiale  $E_H^U$  (Mitte bzw. steilste Stelle der Potential-sprünge) bestimmt worden. Aus diesen Daten konnten Mittelwerte mit nur kleinen Fehlern berechnet werden. Diese Daten sind in Tab. 4 zusammengestellt.

**Tabelle 4.**  
25°

$Mn^{I}/Mn^{II}$		$Mn^{II}/Mn^{III}$	
$E_H^0$ mV	$E_H^U$ mV	$E_H^0$ mV	$E_H^U$ mV
-1059	-647	-243,7	+116,4
1053	645	244,0	115,4
1058	650	244,1	116,9
1050	642	243,6	117,1
1052	643	244,2	118,2
1057	648	244,1	115,7
1059	648	244,5	116,5
1060	646	243,8	116,7
1056	644	243,9	118,4
1054	646	244,0	117,9
Mittel: -1056 ± 3	-646 ± 2	-244,0 ± 0,3	+117,0 ± 1,0

Wie *Grube & Brause*<sup>1)</sup> gefunden haben, benötigt die Wasserstoffentwicklung an einer platinieren Platin-elektrode in 1,5-m. NaCN ein Potential von  $E_H' = 645$  mV, während die eigene Messung -672 mV ergeben hatte. Der pH-Wert der Hydrolysenalkalität von 1,5-m. NaCN berechnet sich zu pH = 11,15. Für 25° ergibt sich somit das Potential für die Wasserstoffentwicklung zu:

$$E_H' = -59,14 \cdot 11,15 = -683 \text{ mV,}$$

was dem gemessenen Wert nahe kommt. Da nun bereits das Normalpotential  $E_H^0$   $Mn^{I}/Mn^{II}$  in 1,5-m. NaCN 1056 mV beträgt, kann die Oxydation schon einer Lösung von  $Mn^{I}/Mn^{II} = 1$ , in 1,5-m. NaCN, mit  $-1056 + 672 = -384$  mV vonstatten gehen. In der Tat lässt sich beim Stehen von cyankalischen Lösungen von Cyanomanganat(I) an den Wandungen des Gefässes die Bildung von Wasserstoffbläschen beobachten. Es ist daher verständlich, dass die Messung des Potentials von solchen Lösungen nur bei intensiver Rührung konstante Werte geben kann.

Einfluss von der Konzentration des Mangans und des anwesenden Alkalicyanids auf die Werte von  $E_H^0$   $Mn^{II}/Mn^{III}$  und  $E_H^U$   $Mn^{II}/Mn^{III}$ : Das Redoxpotential von Ferri-Ferrocyan-Gemischen hängt nach *E. Müller*<sup>1)</sup> von der Konzentration der Kaliumionen in der Lösung ab. Bei 0° findet er:

$$E_H = 530 + 54,6 \log \frac{(Feic)}{(Feoc)} \cdot (K) \text{ mV.} \quad (3)$$

*G. A. Linhart*<sup>2)</sup> bestätigt diese Formel für den Einfluss von Kaliumchlorid und findet bei 25° ein Normalpotential von 502 mV. *E. P. Schoch & W. A. Felsing*<sup>3)</sup> beobachten einen etwas geringeren Einfluss der Kaliumionenkonzentration, entsprechend der Formel:

$$E = E_K + 59,1 \log \frac{(Feic)}{(Feoc)} \cdot (K)^x, \quad (4)$$

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. **88**, 46 (1914).

<sup>2)</sup> Am. Soc. **39**, 615 (1917).

<sup>3)</sup> Am. Soc. **38**, 1928 (1916).

wobei  $x$  Werte zwischen 0,725 und 0,750 annimmt, während  $E_k$  sich im Bereich von 517,5—514,7 mV bewegt. Einen ähnlichen Einfluss des Kaliumions fanden auch *I. M. Kolthoff & W. I. Tomsicek*<sup>1)</sup>. Diese Autoren zeigen, dass auch Natriumion das Redoxpotential in gleichem Sinne, wenn auch etwas weniger stark wie Kaliumion, beeinflusst. Es schien daher von Interesse, den Einfluss der totalen Mangankonzentration und der Konzentration von anwesendem Alkalicyanid auf die sehr genau messbaren Werte des Normal- und Umschlagspotentials  $E_H^0$   $Mn^{II}/Mn^{III}$  und  $E_H^U$   $Mn^{II}/Mn^{III}$  zu untersuchen.

Zu dem Zweck wurde eine Serie von Lösungen aus 100 cm<sup>3</sup> Mangansulfat in Alkalicyanid mit einer entlüfteten Lösung von  $K_3Fe[(CN)_6]$ , der zehnfachen Konzentration, titriert. Aus der Oxydation zwischen 20 und 80% wurden die Normalpotentiale nach Gl. (2) berechnet, wie in Tab. 2 der Mittelwert der Normalpotentiale genommen und ferner aus den Kurven die Werte von  $E_H^U$  abgelesen. In den Tab. 5 und 6 sind die gefundenen Daten zusammengestellt.

Tabelle 5.

Total-Mn-Konz.	KCN	$E_H^0$ (25°) mV	$E_H^U$ (25°) mV
0,01-m.	1,5-m.	-244,0 ± 0,3	+118,9 ± 1,1
0,01-m.	2,0-m.	-243,2 ± 0,4	+117,9 ± 1,4
0,01-m.	2,5-m.	-244,2 ± 0,3	+119,1 ± 2,0
0,001-m.	1,5-m.	-243,9 ± 0,2	+117,1 ± 1,5
0,001-m.	2,0-m.	-245,1 ± 0,3	+116,4 ± 1,0
0,001-m.	2,5-m.	-243,8 ± 0,4	+118,2 ± 2,5
Mittel . . . . .		-244,0 ± 0,8	+117,9 ± 1,4

Tabelle 6.

Total-Mn-Konz.	NaCN	$E_H^0$ (25°) mV	$E_H^U$ (25°) mV
0,01-m.	1,5-m.	-243,6 ± 0,3	+116,7 ± 1,4
0,01-m.	2,0-m.	-244,0 ± 0,2	+118,0 ± 1,5
0,01-m.	2,5-m.	-244,3 ± 0,4	+117,9 ± 2,3
0,001-m.	1,5-m.	-244,3 ± 0,4	+116,9 ± 2,2
0,001-m.	2,0-m.	-244,1 ± 0,4	+117,4 ± 2,0
0,001-m.	2,5-m.	-243,6 ± 0,3	+117,8 ± 1,4
Mittel . . . . .		-244,0 ± 0,3	+117,8 ± 1,4

In Übereinstimmung mit den Befunden von *Grube & Brause*<sup>2)</sup> zeigen unsere Werte der Normal- und Umschlagspotentiale des Redoxsystems  $Mn^{II}/Mn^{III}$  in Alkalicyanid eine bemerkenswerte Konstanz, unabhängig von der Konzentration und Natur des Alkalicyanids und der Konzentration des Mangans der Lösung. Im Gegensatz zum Verhalten von Ferro-Ferricyan wird beim entsprechenden Mangansystem die Aktivität der oxydierten und reduzierten Stufe vom anwesenden Alkalicyanid in gleichem Masse beeinflusst.

Eine Reduktion des Alkalicyanidgehaltes unter den in den obigen Tab. vorkommenden Minimalwert führt zu einer typischen Störung im Verlauf der Mangantitration. Wurde z. B. 0,01-m.  $[Mn(CN)_6]^{-4}$  in 1-m. KCN mit 0,1-m.  $K_3[Fe(CN)_6]$  titriert, so erfolgte bis zum Umschlagspunkt in normaler Weise eine rasche Einstellung der Potentiale. Beim

<sup>1)</sup> J. phys. Chem. **39**, 945 (1935).

<sup>2)</sup> B. **60**, 2273 (1927).

weiteren Zusatz von Ferricyanid entstand in der gelben Lösung eine Braunfärbung und nach wenigen Min. die Abscheidung eines braunen Bodenkörpers. Hiermit war eine Verschiebung des normalerweise bei +118 mV liegenden Umschlagspotentials nach der negativen Seite verbunden. Es hat also offenbar ein Verbrauch von Ferricyanid durch die Mangan(III)-Stufe stattgefunden, wobei Mangandioxydhydrat in einer für die Potentialsonde inaktiven Form gebildet worden ist. Bei stärkerer Verdünnung des Alkalicyanids scheint die Bildung von solichem Mangandioxydhydrat in geringem Masse schon durch Disproportionierung von Cyanomanganat(III) vorzuzugun. Um einen normalen Verlauf der Mangantitration mit Ferricyanid zu gewährleisten, muss daher die Lösung mindestens 1,5-m. Alkalicyanid enthalten.

Mit vollkommen entlüfteten Lösungen gelingt es dann noch,  $10^{-4}$ -m.  $Mn^{II}$  mit  $10^{-3}$ -m.  $K_3[Fe(CN)_6]$  bei einem durchschnittlichen Fehler von  $-0,9\%$  zu titrieren. Es lassen sich also noch 0,5 mg Mangan in  $100\text{ cm}^3$  so bestimmen. Wenn hierbei mit einer lufthaltigen Lösung titriert wird, so muss deren Sauerstoffgehalt bei der Berechnung des Titers berücksichtigt werden<sup>1)</sup>.

Darstellung von Kaliumcyanomanganat(I). Orientierende Versuche hatten ergeben, dass Kaliumcyanomanganat(I) in dem Reduktor von Fig. 2 zufolge der Schwerlöslichkeit des Salzes mit Stromausbeuten von 60–90% in reinem Zustand hergestellt werden kann. Die folgenden Versuchsbedingungen erwiesen sich hierzu als geeignet:

Katholyt 0,01–0,04-m.  $K_4[Mn(CN)_6]$  in 2-m. KCN; Temp.  $14^\circ$ ,

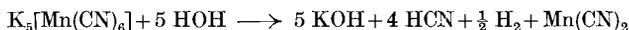
Kathodische Stromdichte 0,02 Amp./ $\text{cm}^2$  bei intensiver mechanischer Rührung des Katholyten.

Das Kaliumcyanomanganat(I) wird hierbei als äusserst fein verteilter weisser Niederschlag erhalten, welcher in der cyanalischen, mit dem Bodenkörper gesättigten Lösung kurze Zeit haltbar ist. Der mit reinem Wasser feuchte Niederschlag zersetzt sich jedoch rasch unter Wasserstoffentwicklung und Blaufärbung, wie aus Tab. 7 zu ersehen ist. Es muss daher die Abtrennung des Niederschlages vom Elektrolyten und die nachfolgende Trocknung so rasch als möglich erfolgen.

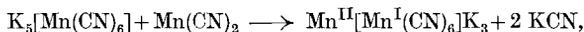
Zu dem Zweck wurde der Niederschlag mit dem Katholyten in ein 2 cm weites Hahnrohr mit Jenaer Glasfilter ablaufen gelassen, welches zuvor durch Ausspülen mit reinem Stickstoff vollständig entlüftet worden war. Der Niederschlag wurde nun möglichst rasch viermal mit je  $20\text{ cm}^3$  Wasser, dann zweimal mit  $20\text{ cm}^3$  50-proz. Alkohol und zweimal mit abs. Alkohol gewaschen, wozu keine 10 Min. benötigt wurden. Die verwendeten Waschflüssigkeiten waren zuvor durch Ausspülen mit Stickstoff vollständig von Luft befreit worden. Hierauf konnte der Niederschlag innerhalb von 3 Min. mit einem raschen Stickstoffstrom trockengesaugt werden und lag nun als lockeres weisses Pulver vor.

An das Filterrohr waren 4 nach oben gerichtete Ampullen seitlich angesetzt, welche nun durch Umkippen des Filterrohres mit dem vollkommen trockenen und staubförmigen Niederschlag beschickt werden konnten. Zur Aufbewahrung wurden die Ampullen zugeschmolzen. In den Ampullen war der Niederschlag monatelang unverändert haltbar. Über die Wichtigkeit einer schnellen Trocknung des Niederschlages orientiert die folgende Tab. 7.

Die Blaufärbung entsteht offenbar durch eine partielle oxydative Zersetzung der  $Mn^I$ -Stufe, welche durch Hydrolyse begünstigt wird im Sinne der Gleichungen:



und



während Gemische der Komplexe  $[Mn^I(CN)_6]^{-5}$  mit  $[Mn^{II}(CN)_6]^{-4}$  noch keine konstitutive Färbung zu erzeugen vermögen, da hier die Wechselwirkung der beiden Manganstufen fehlt. Hierzu muss noch eine partielle Entfernung von Cyanion hinzukommen.

<sup>1)</sup> Nähere Angaben hierüber bei *W. E. Raths*, Diss. ETH., Zürich 1952.

**Tabelle 7.**

Geschwindigkeit der Oxydation von  $K_5[Mn(CN)_6]$  beim Waschen und Trocknen unter Luftabschluss.

Dauer des Waschens Min.	Dauer des Trocknens Min.	Farbe des Salzes	Prozentgehalt an $K_5[Mn(CN)_6]$
40	120	blau	45,6
40	40	blau	50,2
20	40	blau	57,9
10	20	schwach blau	87,8
10	10	schwach grünlich	93,4
6	3	weiss	98,1—99,9

Analyse der getrockneten Niederschläge. a) *Bestimmung des Cyangehaltes:* In einem mit 30 cm<sup>3</sup> Wasser beschickten Zersetzungskolben, an den ein Absorptionsgefäß mit Silbernitratlösung angeschlossen war, wurde eine gewogene Ampulle zerdrückt. Unter Durchleiten von CO<sub>2</sub>-freier Luft wurde das Salz gelöst, wobei meist eine Spur von Mangandioxydhydrat aus der alkalisch gewordenen Lösung abgeschieden wurde. Nach Zugabe von 10-proz. Schwefelsäure konnte der freigesetzte Cyanwasserstoff mit Stickstoff ausgetrieben und in dem vorgelegten Silbernitrat aufgefangen werden. Der Niederschlag von AgCN wurde mit einem gemessenen kleinen Überschuss an 1-n. KCN gelöst und dieser mit 0,1-n. Silbernitrat zurücktitriert.

b) *Bestimmung des Mangan- und Kaliumgehaltes:* Die bei der Cyanbestimmung erhaltene schwefelsaure Lösung wurde von den Glassplittern der Ampulle abfiltriert und zur Bestimmung der Summe von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + MnSO<sub>4</sub> eingedampft, der Rückstand bei 480° getrocknet und gewogen. Aus der Lösung des Rückstands wurde das Mangan als Manganammoniumphosphat gefällt und als Pyrophosphat gewogen.

**Tabelle 8.**

Analyse des Kaliumhexacyanomanganats(I).

Molverhältnis			Gewichtsprozente			Reinheit Mn <sup>I</sup> -Gehalt %
K	Mn	CN	K	Mn	CN	
4,947	1	6,14	47,39	13,46	39,15	99,9
4,975	1	6,02	47,91	13,53	38,58	99,9
4,905	1	5,94	47,79	13,69	38,51	99,8
5,000	1	6,10	47,78	13,43	38,86	99,9
5,025	1	6,02	48,15	13,46	38,39	99,9
4,999	1	5,97	48,18	13,54	38,30	99,7
5,083	1	5,96	48,62	13,44	37,94	99,8
5,036	1	6,01	48,23	13,46	38,31	99,7
4,926	1	6,06	47,53	13,56	38,91	99,8
5,011	1	6,04	48,02	13,46	38,52	99,9
Mittel: 4,991	1	6,03	47,96	13,50	38,54	
Mittlerer Fehler: 0,050		0,06	0,26	0,08	0,33	
$K_5[Mn(CN)_6]$			48,09	13,51	38,40	
$K_4[Mn(CN)_5]$			45,81	16,09	38,11	
$K_3[Mn(CN)_4]$			42,45	19,88	37,67	
$K_2[Mn(CN)_3]$			37,03	26,01	36,96	

Zur Kontrolle des Mangangehaltes wurden Proben der trockenen Niederschläge mit einer entlüfteten Lösung von 0,1-m.  $K_3[Fe(CN)_6]$  titriert.

Die vorstehende Tab. 8 enthält die Analysenergebnisse von einer Reihe verschiedener Proben der Niederschläge.

Zum Vergleich ist die berechnete Zusammensetzung von verschiedenen weiteren Cyankomplexen von  $Mn^{II}$  beigefügt. Wie man sieht, bestanden unsere Niederschläge durchwegs aus praktisch reinem  $K_5[Mn(CN)_6]$ .

Löslichkeitsprodukt von  $K_5[Mn(CN)_6]$ . a) *Bestimmung durch Ermittlung der Sättigungsgrenze*: In eine Lösung von 1,5-m. reinstem NaCN wurde  $MnSO_4$  bis zu einem Gehalt von  $10^{-2}$ -m. eingetragen und das Gemisch durch Schütteln mit Natriumamalgame reduziert. Nun wurden steigende Mengen von KCN zugesetzt und die beginnende Abscheidung von  $K_5[Mn(CN)_6]$  abgewartet. Es konnte so eine brauchbare Orientierung über die Grösse der Löslichkeit erhalten werden. Folgende Tab. 9 zeigt die Bedingungen, unter denen die Niederschlagsbildung einsetzte:

Tabelle 9.

$[Mn(CN)_6]^{-5}$ m.	K. m.	Zeit in Std. bis zum Beginn der Fällung	Löslichkeitsprodukt $([Mn(CN)_6]^{-5})(K^+)^5$
$10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	—	$> 10^{-12}$
$10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	36	$\sim 3,2 \cdot 10^{-11}$
$10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	27	$\sim 24,3 \cdot 10^{-11}$

b) *Potentiometrische Bestimmung*: Es wurde das Potential der Kette: Pt/ges. Lösung von  $K_5[Mn(CN)_6]$  mit Bodenkörper,  $10^{-3}$ -m.  $K_4[Mn(CN)_6]$ , 1,5-m. KCN/ges.  $K_2SO_4$ /ges.  $KCl, Hg_2Cl_2/Hg$  bei  $25^\circ$  gemessen. Wir fanden dafür  $-796 \pm 3$  mV, oder umgerechnet auf die Normalwasserstoffelektrode  $E = -550$  mV.

In analoger Weise war das Normalpotential  $E_H^0$  der Oxydation:



von uns zu  $E_H^0 = -1056 \pm 4$  mV bestimmt worden.

Nach der Nernst'schen Gleichung:

$$E = E^0 + 0,05914 \cdot \log \frac{([Mn(CN)_6]^{-4})}{([Mn(CN)_6]^{-5})} \quad (5)$$

folgt daraus:

$$(Mn^{II}) = (Mn^{III}) \cdot 10^{\frac{E_0 - E}{0,05914}} = 10^{-3} \cdot 10^{-8,56} = 10^{-11,56} \quad (6)$$

Indem man für das Kaliumion die Konzentration seiner Aktivität gleichsetzt, erhält man für das Löslichkeitsprodukt:

$$L_p = ([Mn(CN)_6]^{-5})(K^+)^5 = 10^{-11,56} \cdot 1,5^5 = 10^{-10,68} = 2,1 \cdot 10^{-11},$$

in annehmbarer Übereinstimmung mit der nach a) direkt beobachteten Sättigungsgrenze.

Löslichkeitsprodukt von  $Na_5[Mn(CN)_6]$ : In analoger Weise wie beim Kaliumsalz unter a) konnte auch für das Natriumsalz die Sättigungsgrenze näherungsweise bestimmt werden. Hier war es jedoch zweckmässiger, die Konzentration der Natriumionen in der Lösung konstant mit NaCN auf 1,5-m. Na<sup>+</sup> zu halten und dafür die Konzentration des Mangans in der mit Natriumamalgame reduzierten Lösung allmählich zu steigern. Folgende Tab. 10 zeigt die Lage des Sättigungswertes.

Daraus berechnet sich das Löslichkeitsprodukt zu:

$$L_p \sim 0,07 \cdot 1,5^5 \sim 0,53.$$

Es wäre interessant zu prüfen, ob tatsächlich die enorme Abhängigkeit der Löslichkeit vom Alkaliion besteht, welche in den auf Konzentrationen bezogenen Löslichkeitspro-

dukten zum Ausdruck kommt. Es müsste dann das Verhältnis der Löslichkeiten der beiden Salze in 1-m. KCN, bzw. in 1-m. NaCN dem Verhältnis der Löslichkeitsprodukte entsprechen, also  $2,1 \cdot 10^{-11}/0,53 = 3,96 \cdot 10^{-11}$  betragen.

Tabelle 10.

$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-5}$ m.	Na <sup>+</sup> m.	Zeit in Min. bis zum Beginn der Fällung	Löslichkeitsprodukt $([\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-5})(\text{Na}^+)^5$
0,05	1,5	—	> 0,38
0,06	1,5	—	> 0,45
0,07	1,5	30	~ 0,53
0,08	1,5	5	> 0,61

Es schien nun von Interesse, die magnetische Suszeptibilität des gewonnenen reinen  $\text{K}_5[\text{MnCy}_6]$  zu bestimmen, da hierüber noch keine eindeutigen Resultate vorliegen.

*Bhatnagar & Mitarbeiter*<sup>1)</sup> untersuchten das feste Salz, das sie nach der Methode von *Manchot* dargestellt hatten, mit einer modifizierten *Gouy*'schen Waage. Für die spezifische Suszeptibilität ihres Salzes erhielten sie  $\chi_g \cdot 10^{-6} = +4,0 \pm 1,0$ . Die Autoren bezeichnen indessen das Ergebnis wegen der unvollständigen Reinheit des Präparates als qualitativ. Der gemessene Wert passt für das Oxydationsprodukt:  $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6], 3\text{H}_2\text{O}$ , wie aus der folgenden Tab. 11 zu ersehen ist.

*N. Goldenberg*<sup>2)</sup> benützte zu seinen Messungen ebenfalls ein Präparat, welches nach *W. Manchot & H. Gall*<sup>3)</sup> durch Reduktion mit Aluminiumpulver hergestellt worden war. Nach seiner Analyse enthielt das Präparat 10,57% Mn und 33,95% CN. Die Abweichung von den Sollwerten Mn = 13,55% und CN = 38,43% schreibt er einem Gehalt seiner Präparate an KCN und H<sub>2</sub>O zu und berechnet daher das magnetische Moment auf Grund des gefundenen Mangangehaltes. *Goldenberg* erhielt so  $\chi_g \cdot 10^{-6} = +0,86$ , entsprechend 1,04 *Bohr*'schen Magnetonen.

Bestimmung der Suszeptibilität von  $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ : Wenn wir annehmen, dass das Salz analog den komplexen Cyaniden von Eisen und Kobalt einen Durchschnittskomplex darstellt, so sollte nach *L. Pauling*<sup>4)</sup> die Bindung der 6 Cyangruppen von  $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  durch die Elektronenpaare 3d<sup>2</sup>, 4s, 4p<sup>3</sup> erfolgen. Dadurch würde sich eine Kryptonkonfiguration der Elektronen ergeben, wie aus Tab. 11 zu ersehen ist. Zum Vergleich sind darin die Konfigurationen der gleichgebauten Komplexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$  und  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-3}$  beigelegt. Im Unterschied dazu fehlen bei  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-4}$  und  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-3}$  je 1 bzw. 2 Elektronen in der 3d-Gruppe, so dass sich für diese Komplexe die Magnetonenzahl:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} = 1,73 \text{ bzw. } 2,83 \quad 7)$$

berechnet, worin n die Zahl der unpaaren Elektronen des Komplexes bedeutet<sup>5)</sup>.

1) Proc. Ind. Acad. Sci. A 10, 150 (1939).

2) Trans. Faraday Soc. 36, 847 (1940).

3) B. 61, 1135 (1928).

4) Am. Soc. 53, 1391 (1931); siehe auch *W. Klemm*, Magnetochemie, S. 190 (1936).

5) Vgl. z. B. *P. W. Sellwood*, Magnetochemistry, S. 98 (1943).

Tabelle 11.

	3d	4s	4p
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-5}$ . . . .	[2, 2, 2; 2, 2]	[2]	[2, 2, 2]
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-4}$ . . . .	[2, 2, <b>1</b> ; 2, 2]	[2]	[2, 2, 2]
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-3}$ . . . .	[2, <b>1</b> , <b>1</b> ; 2, 2]	[2]	[2, 2, 2]
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ . . . .	[2, 2, 2; 2, 2]	[2]	[2, 2, 2]
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-3}$ . . . .	[2, 2, 2; 2, 2]	[2]	[2, 2, 2]

Da  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-5}$  die Elektronenkonfiguration des Kryptons aufweist, sollte dieser Komplex nach *Sidgwick*<sup>1)</sup>, *D. M. Bose*<sup>2)</sup> und *L. A. Welo & Baudisch*<sup>3)</sup> diamagnetisch sein, was jedoch durch die bisherigen Messungen nicht bestätigt werden konnte.

Zu unsern Messungen diente ein Präparat von  $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ , wovon ein aliquoter Teil bei der elektrometrischen Titration mit Ferricyanid einen Gehalt von 99,9% ergeben hatte.

Die Probe wurde unter Stickstoff 65 mm hoch in ein 4 mm weites und 130 mm langes Röhrchen abgefüllt und unter Hochvakuum eingeschmolzen. Die Suszeptibilität wurde für uns von Herrn dipl. phys. *E. Mooser* nach *E. Lips*<sup>4)</sup> und *G. Busch & E. Mooser*<sup>5)</sup> im physikalischen Laboratorium von Prof. Dr. *G. Busch* der ETH. bestimmt, durch Messung der Kraft, welche ein inhomogenes Feld von 9000 Amp/cm auf die Probe ausübte. Zur Eichung wurde ein gleiches Röhrchen mit Wasser verwendet. Die Messung ergab:

$$\chi_g \cdot 10^{-6} = -0,194 \pm 0,001; \quad \chi_M \cdot 10^{-6} = -78,6 \pm 0,1.$$

Unser Salz erwies sich also als diamagnetisch, in qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie von *L. Pauling*<sup>6)</sup>. Im Vergleich zum Diamagnetismus von  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  erscheint unser Wert wohl etwas niedrig, darf aber doch als Beweis dafür gelten, dass  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-5}$  einen oktaedrisch gebauten Durchdringungskomplex darstellt.

Einige der hier speziell interessierenden Werte gemessener Suszeptibilitäten sind in Tab. 12 zusammengestellt.  $\chi_g$  sind die auf das Gramm,  $\chi_M$  die auf das Mol bezogenen Werte. Unter  $\delta$  ist die diamagnetische Korrektur für die paramagnetischen Salze aufgeführt.

In gleicher Weise wie bei  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-5}$  wird nach dem Schema von *Pauling* die volle Besetzung der 3d-, 4s- und 4p-Gruppe bei der Bildung von  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$  und  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-3}$  erreicht. Diese Komplexe sind nach Tab. 12 auch diamagnetisch befunden worden, während in den Komplexen  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-4}$  und  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-3}$  ein, bzw. zwei unpaare Elektronen in der 3d-Gruppe verbleiben, wenn diese Komplexe mit Elektronenpaaren in 3d<sup>2</sup>, 4s, 4p<sup>3</sup> gebildet werden.

1) Soc. **123**, 725 (1923).

2) Phil. Mag. **5**, 1048 (1928).

3) Nature **116**, 606 (1925).

4) Helv. phys. acta **7**, 537 (1934).

5) Z. physikal. Ch. **198**, 23 (1951).

6) Am. Soc. **53**, 1391 (1931).

Der sehr unedle Charakter von  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-5}$  scheint darauf hinzuweisen, dass durch den Aufbau des Komplexes eine zwangsweise Auffüllung der 3d-Gruppe erfolgt, so dass dieser Zustand energiereicher ist als der Besetzungszustand der 3d-Gruppe in den Komplexen von  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-4}$  und  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-3}$  mit einer, resp. zwei Lücken in der 3d-Gruppe. Die Ursache für den unedlen Charakter ist daher bei  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-5}$  andersartig als bei  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-4}$ , wo aus Platzmangel in 3d ein unpaares Elektron in der 4d-Gruppe angenommen werden muss.

Tabelle 12.

	Temp. °C	$\chi_g \cdot 10^{-6}$	$\chi_M \cdot 10^{-6}$	$\delta \cdot 10^{-6}$	Magnetonen $\mu_{\text{eff}}$		Beobachter
					gef.	ber.	
$\text{Mn}^{+3}$							
$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ . . .	19,1	13,48	4423	-100	3,25	2,83	1)
	19,0	16,7	5478	-100	3,61		
	25,0	10,8	3543	-100	2,95		
$\text{Mn}^{+2}$							
$\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	23,0	4,1	1727	-149	2,11	1,73	2)
	—	4,5	1790	-149	2,04		
	17,6	4,53	1906	-149	2,18		
$\text{Mn}^{+1}$							
$\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ . . .	15,2	0,86	349	-121	1,04	0	3)
	21	-0,194	-78,8	—	—	0	
$\text{Fe}^{+2}$							
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . . .	—	-0,468	-172	—	—	0	4)
$\text{Co}^{+3}$							
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ . . .	—	-0,37	-123	—	—	0	4)
	—	-0,40	-133	—	—	0	

Das Debye-Scherrer-Diagramm: Zur Aufnahme des Pulverdiagramms wurde eine Probe des Salzes von 99,8% verwendet. In Stickstoffatmosphäre wurde das Salzpulver in ein Glasröhrchen von 0,75 mm Weite eingeschmolzen. Die Aufnahme wurde von Herrn P.-D. Dr. W. Epprecht, Röntgenographisches Laboratorium ETH., ausgeführt, der uns auch bei der Auswertung des Diagramms behilflich war.

Die Aufnahme wurde mit einer Kamera von 114,4 mm Durchmesser, unter Verwendung von Kupfer- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung mit Nickelfilter aufgenommen. Tab. 13 gibt die Auswertung des Diagramms. Darin sind aufgeführt: der Beugungswinkel  $\theta$ , die Intensität der Interferenzen I (sehr stark = 10, sehr schwach = 0), die Grösse der entsprechenden Netzabstände R in Å, die beobachteten und berechneten Werte von  $\sin^2 \theta$ , sowie die Indizierung der Linien (hkl). Es gelang, dieselben tetragonal zu indizieren, wobei der mittlere Fehler zwischen dem berechneten und dem beobachteten Wert von  $\sin^2 \theta$  durchschnittlich 0,17% betrug. Daraus konnten die Gitterkonstanten:

$$a = 16,35 \pm 0,03 \text{ \AA}; c = 13,11 \pm 0,03 \text{ \AA}; c/a = 0,8015, \text{ tetragonal}$$

ermittelt werden.

1) N. Goldenberg, Trans. Faraday Soc. **36**, 847 (1940); W. Biltz, Z. anorg. Ch. **164**, 250 (1927); **170**, 161 (1928); Ray Bhar, J. Indian chem. Soc. **5**, 497 (1928).

2) Ray Bhar, l. c.; L. Szegő & P. Ostinelli, G. **60**, 946 (1930); N. Goldenberg, l. c.

3) L. A. Welo, Phil. Mag. (7) **6**, 481 (1928).

4) W. Biltz, l. c.; L. Szegő & P. Ostinelli, l. c.

Tabelle 13.

Debye-Scherrer-Diagramm von  $K_5[Mn(CN)_6]$ 

0	$\vartheta$	I	R/Å	$\sin^2 \vartheta$ beob.	$\sin^2 \vartheta$ ber.	(hkl)
13	09	8	3,3788	0,05176	0,05133	4 1 2
13	26	8	3,3109	05397	05318	3 3 2
14	08	2	3,1499	05962	05969	3 2 3
14	57	4	2,9797	06655	06632	4 0 3
15	12	10	2,9318	06875	06853	4 1 3
16	57	7	2,6366	08499	08521	6 1 1
20	02	1	2,2448	11735	11936	6 2 3
21	18	3	2,1161	13195	13162	7 3 1
21	39	9	2,0835	13611	13618	6 1 4
25	30	8	1,7855	18534	18545	6 3 5
26	45	7	1,7079	20259	20234	9 3 1
28	53	1	1,5892	23232	23328	10 2 1
31	15	5	1,4818	26913	26941	9 4 4
34	24	6	1,3606	31919	31961	6 3 8
35	27	8	1,3254	33639	33610	5 1 9
36	09	0	1,3031	34798	34978	9 1 7
					34842	1 1 10
39	21	7	1,2123	40203	40201	11 6 4
42	17	4	1,1427	45266	45284	12 6 4
47	03	3	1,0502	53575	53605	15 4 1
49	57	4	1,0042	58596	58597	5 4 12
					58578	1 1 13
50	54	5	0,99051	60225	60249	13 2 8
					60257	9 6 10
54	50	4	0,94040	66827	66792	14 10 2
58	00	3	0,90641	71919	71901	11 4 3
59	00	4	0,89677	73474	73509	13 8 8
					73448	12 0 11
60	53	0	0,87993	76323	76321	11 6 4
61	06	2	0,87802	76644	76689	18 3 3
67	29	3	0,83216	85355	85338	9 9 12
68	47	3	0,82467	86903	86885	13 0 12
					86929	14 3 11
						13 6 11

$$\lambda^2/4a^2 = 0,00221$$

$$a = 16,35 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$c/a = 0,8015$$

$$\lambda^2/4c^2 = 0,00344$$

$$c = 13,11 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

## Zusammenfassung.

Es werden die Versuchsbedingungen zur quantitativen Reduktion von  $[Mn(CN)_6]^{-4}$  zu  $[Mn(CN)_6]^{-5}$  beschrieben.

Das Normalpotential der Reaktion:



wurde bei 25° gemessen:  $E_{\text{H}}^0 = -0,2440 \pm 0,004$  V. Mässige Änderungen der Alkalicyanidkonzentration sind dabei ohne Einfluss auf den Wert des Normalpotentials.

Das Normalpotential der Reaktion:



wurde bei 25° gemessen:  $E_{\text{H}}^0 = 1,056 \pm 0,004$  V.

Es wurde die Darstellung von  $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  mit einem Gehalt bis zu 99,9% beschrieben.

Das Löslichkeitsprodukt von  $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  wurde bestimmt:  $L_p = 2,4 \cdot 10^{-11}$ .

Das Löslichkeitsprodukt von  $\text{Na}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  wurde näherungsweise bestimmt:  $L_p \sim 0,53$ .

Mit  $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  von 99,8% wurde die Suszeptibilität gemessen:  $\chi_g \cdot 10^{-6} = -0,194$ ; damit wurde erstmalig gezeigt, dass dieses Salz diamagnetisch ist und somit einen normalen Durchdringungskomplex mit oktaedrischer Anordnung der Cyangruppen darstellt.

Das Pulverdiagramm von  $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  konnte als tetragonal indiziert werden mit  $a = 16,35 \pm 0,03$  Å, und  $c = 13,11 \pm 0,03$  Å,  $c/a = 0,8015$ .

Herrn P.-D. Dr. *W. Epprecht* sei an dieser Stelle für die Aufnahme des Pulverdiagramms und seine wertvolle Anleitung zur Indizierung desselben gedankt. Ebenso möchten wir Herrn cand. phys. *E. Mooser* danken für die Messung der Suszeptibilitäten unseres Salzes.

Laboratorium für anorganische Chemie,  
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

## 283. Über die Darstellung von Cyanomanganat(I) durch Reduktion mit unedeln Metallen

von **W. D. Treadwell** und **Werner E. Raths**.

(27. IX. 52.)

Zu speziellen Reduktionstitrationen in der Massanalyse wären nach einfachen Methoden herstellbare Lösungen von Cyanomanganat(I) erwünscht. Wir haben daher im Anschluss an unsere Versuche zur Darstellung des genannten Komplexes durch Elektrolyse auch noch einige Reduktionsverfahren zur raschen Darstellung von Lösungen aus Cyanomanganat(I) unter Verwendung von unedeln Metallen als Reduktionsmittel ausgearbeitet, über die im folgenden kurz berichtet werden soll.

1. Reduktion mit Aluminium: Die Reduktion von Cyanomanganat(II) in alkalischer Alkalicyanidlösung mit Aluminium ist