

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

zuerst von *Manchot & Gall*<sup>1)</sup> ausgeführt worden, wobei die Autoren ohne besonderen Schutz der Lösung gegen Luftzutritt eine Reduktion bis zu 96-proz.  $K_5[Mn(CN)_6]$  erreicht haben. Uns ist eine so weitgehende Reduktion ohne sorgfältigsten Ausschluss der Luft nicht gelungen.

Eine gewisse Schwierigkeit verursacht die heftige Reaktion des Aluminiums mit der alkalischen Lösung unter Wasserstoffentwicklung, wobei eine unerwünschte Temperatursteigerung eintreten kann. Im Gebiet der Aluminatbildung, etwa von pH 9–10 an, setzt nach *A. Smits*<sup>2)</sup> eine sprunghafte Verschiebung des Aluminiumpotentials nach der negativen Seite ein. Im Gebiet zwischen pH 10 und 11 fand er dafür Werte von ca. –1180 mV. Vermutlich ist aber das wahre Potential des Aluminiums in der alkalischen Lösung noch merklich unedler. Um einen möglichst geringen Verbrauch von Aluminium durch Wasserstoffentwicklung zu haben, wurde zu unsern Versuchen Raffinal der *Aluminiumindustrie AG.*, Neuhausen, verwendet<sup>3)</sup>.

Ausführung der Reduktion: Je 10 cm<sup>3</sup> 0,01-m.  $Na_4[Mn(CN)_6]$  in einer Lösung von 2% NaOH und 0,5% NaCN wurden in einem Hahnrohr von 20 cm Länge, das in der untern Hälfte auf 1,5 cm verengt war, unter Luftabschluss, durch die Einwirkung von feinen Drehspänen aus Raffinal, die sich in der untern Hälfte des Reduktors befanden, reduziert. Schon nach 3 Min. hatte die Lösung eine braungelbe Farbe angenommen und war bis zu einem konstanten Endzustand reduziert worden. Nun wurde die Lösung in das mit Stickstoff gefüllte Titrationsgefäß abfließen gelassen, der Reduktor je zweimal mit 25 cm<sup>3</sup> 2-m. NaCN ausgespült und elektrometrisch mit einer entlüfteten Lösung von  $K_2[Fe(CN)_6]$  titriert. Es wurde hierzu das in der vorhergehenden Abhandlung<sup>4)</sup> beschriebene Titrationsgefäß verwendet. Um das Raffinal für eine rasche Reduktion zu aktivieren, hatte es sich als zweckmässig erwiesen, die Metallspäne zuvor mit 1-proz. Natronlauge zu behandeln und sodann in Stickstoffatmosphäre mit 2-m. NaCN auszuwaschen, wodurch eine Verlängerung des aktiven Zustandes erzielt wurde. Mit der beschriebenen Arbeitsweise konnten Lösungen mit einem Reduktionsgrad bis zu 97,9% Cyanomanganat(I) gewonnen werden. Der Mittelwert aus einer Reihe von Versuchen betrug 95%. Ohne Stickstoffatmosphäre im Reduktor sank der Gehalt der Lösung an Cyanomanganat(I) auf ca. 73%.

2. Reduktion mit Natriumamalgam: Natriumamalgam ist bereits von *T. Moore*<sup>5)</sup> zur Reduktion von  $K_2[Ni(CN)_4]$  verwendet worden. Bis zu einem Gehalt von ca. 0,6% Na ist das Amalgam bei Zimmertemperatur noch leicht flüssig. Nach den Messungen von *H. E. Bent & E. Swift*<sup>6)</sup> zeigen Natriumamalgame im Konzentrationsbereich von 0,16–0,6% Na ein unedler Werden der Potentiale, welches dem Natriumgehalt der Amalgame immer noch angenähert proportional verläuft. Nach *G. Trümpler & G. Schuler*<sup>7)</sup> beträgt bei 25°  $E_H(0,16\% Na, 1-m. Na^+) = 2408$  mV und  $E_H(0,6\% Na, 1-m. Na^+) = 2479$  mV. Es steht also ein sehr beträchtlicher Energieüberschuss für

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

<sup>2)</sup> Z. El. Ch. 30, 423 (1924).

<sup>3)</sup> Für die freundliche Überlassung des Raffinals möchten wir der Direktion der *Aluminiumindustrie A.G.*, Neuhausen, hier unsern besten Dank aussprechen.

<sup>4)</sup> Helv. 35, 2259 (1952).

<sup>6)</sup> Am.Soc. 58, 2216 (1936).

<sup>5)</sup> Chem. News 68, 295 (1893); *ibid.* 71, 81 (1895).

<sup>7)</sup> Helv. 32, 1940 (1949).

die Reduktion zur Verfügung, da das Normalpotential  $E_H^0 \text{Mn(I)/Mn(II)}$  in 1,5-m. NaCN nach unseren Messungen nur 1056 mV beträgt<sup>1)</sup>.

Zu den Reduktionsversuchen wurden 50–100 cm<sup>3</sup> 0,01-m. Na<sub>4</sub>[Mn(CN)<sub>6</sub>] in 1,5-m. NaCN in reiner Stickstoffatmosphäre mit ca. 10 cm<sup>3</sup> 0,5-proz. Natriumamalgam in dem Reduktionsgefäß Red der Fig. 1 unserer vorhergehenden Mitteilung gemischt. Hierzu diente ein Vibromischer, dessen Teller in das Natriumamalgam eintauchte und dieses zu feinen Tröpfchen in die Lösung aufwirbelte. Schon nach wenigen Min. war die Reduktion beendet, erkennbar an der konstanten braungelben Farbe der Lösung. Durch einen Dreiweghahn wurde nun das Amalgam aus der Reduktionszelle abgezogen und die Lösung zur Titration in das mit Stickstoff gefüllte Reduktionsgefäß abgelassen und darin mit entlüftetem K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] titriert. In Tab. 1 sind die Resultate von einigen charakteristischen Reduktionsversuchen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Na <sub>4</sub> [Mn(CN) <sub>6</sub> ] Molarität	NaCN Molarität	Red.-Zeit Min.	Mn <sup>I</sup> %
0,01	2,0	5	97,4
0,01	2,0	5	98,0
0,02	2,0	5	95,6
0,02	2,0	10	96,1
0,04	2,0	5	92,7
0,04	2,0	10	94,8
0,04	2,0	15	96,4

Zur Charakterisierung der Titration wurden bei einer Anzahl dieser Versuche die Normalpotentiale  $E_H^0$  nach häftiger Oxydation der beiden Stufen und die Umschlagspotentiale  $E_H^U$  aus dem Potentialverlauf ermittelt. In Tab. 2 sind diese Resultate zusammengestellt. Sie stimmen vollkommen mit den von uns in der vorhergehenden Mitteilung gefundenen Werten überein.

Tabelle 2.

Normal- und Umschlagspotentiale bei 25°, berechnet aus Titrationskurven  
Mn-Konzentration 0,01–0,04-m., in 2,0-n. NaCN.

Mn <sup>I</sup> /Mn <sup>II</sup>		Mn <sup>II</sup> /Mn <sup>III</sup>	
$E_H^0$ mV	$E_H^U$ mV	$E_H^0$ mV	$E_H^U$ mV
–1060	–646	–243,7	+118,0
1054	644	243,9	117,2
1053	644	244,4	117,0
1055	645	244,1	116,6
1058	645	244,0	116,7
Mittel –1056 ± 3	–646 ± 2	–244,0 ± 0,3	+116,9 ± 0,7

Ausgehend von einer etwas konzentrierteren Lösung, nämlich von 0,07-m. Na<sub>4</sub>[Mn(CN)<sub>6</sub>] in 1,5-m. NaCN begann sich nach der Reduktion langsam ein weisser Niederschlag von Na<sub>5</sub>[Mn(CN)<sub>6</sub>] zu bilden, weshalb wir für die Herstellung der Lösungen nur mit 0,04-m. Na<sub>4</sub>[Mn(CN)<sub>6</sub>] gearbeitet haben.

<sup>1)</sup> Vgl. unsere vorhergehende Mitteilung.

3. Darstellung von  $K_5[Mn(CN)_6]$ : 100 cm<sup>3</sup> 0,04-m.  $Na_4[Mn(CN)_6]$  wurden im Reduktor während 15 Min. mit Natriumamalgam reduziert, wie weiter oben angegeben. Hierauf wurde das Amalgam durch den Dreiweghahn abfliessen gelassen und die Lösung mit steigenden Mengen von KCN versetzt, wodurch die Abscheidung des weissen feinkörnigen  $Na_5[Mn(CN)_6]$  bis zur praktischen Entfärbung der Lösung vonstatten ging. Der Beginn der Salzausscheidung trat um so früher ein, je grösser der Überschuss an KCN gewählt wurde. Zur Abtrennung des trockenen Salzes wurde die in der vorhergehenden Mitteilung beschriebene rasche Arbeitsweise befolgt. Tab. 3 enthält eine Zusammenstellung von einigen charakteristischen Ergebnissen.

Tabelle 3.

Ausfällen des  $K_5[Mn(CN)_6]$  aus 100 cm<sup>3</sup> 0,04-m.  $Na_4[Mn(CN)_6]$ -Lösung in 2,0-n. NaCN durch Zusatz von KCN.

Zugesetztes KCN g	x-theor. Menge	Nd. nach Min.	$[K_5Mn(CN)_6]$ mg	Ausbeute %	Mn <sup>I</sup> %
1,3	1	60	650	40,0	80,2
2,6	2	40	815	49,8	87,4
3,9	3	25	870	53,5	88,2
5,2	4	5—10	960	59,1	93,2
10	8	sofort	1480	91,1	99,8
10	8	sofort	1524	93,8	99,7

Der geringere Gehalt der langsam gefällten Salzproben ist nicht durch Verunreinigungen aus der Lösung bedingt, sondern durch die freiwillige Zersetzung des Salzes, während des relativ langen Kontaktes mit der Lösung. Die Salzproben mit geringerem Mn<sup>I</sup>-Gehalt waren denn auch nicht rein weiss, sondern schwach grünlich bis bläulich gefärbt.

Bei rascher Fällung mit einem grossen Überschuss an Kaliumcyanid wurde dagegen rein weisses  $K_5[Mn(CN)_6]$  von hoher Reinheit erhalten, wie aus den Analysen von Tab. 4 zu ersehen ist.

In diesen Salzproben konnte qualitativ kein Quecksilber nachgewiesen werden. Jedoch wurde in einer der Salzproben ein Gehalt von 0,12% Natrium spektralphotometrisch bestimmt.

Tabelle 4.

Analyse des durch Reduktion mit Natriumamalgam und darauffolgende Ausfällung mit Kaliumionen dargestellten  $K_5[Mn(CN)_6]$ .

	Molverhältnis			Reinheit % Mn <sup>I</sup>
	K	Mn	CN	
4,981	1	6,10	99,8	
5,041	1	5,97	99,7	
5,009	1	5,98	99,6	
4,970	1	6,04	99,8	

4. Reduktion mit metallischem Mangan: Nach dem Vorschlag des einen von uns (*T.*) wurde die Darstellung von  $Na_5[Mn(CN)_6]$  durch Auflösen von reinstem Mangan in NaCN versucht.

Nach *R. I. Agladze*<sup>1)</sup> besitzt Mangan gegenüber der Lösung seiner zweiwertigen Ionen ein Normalpotential  $E_H^0 Mn/Mn^{II}$  von

<sup>1)</sup> Chem. Abstr. **38**, 675 (1944).

-1147 mV, während *W. M. Latimer*<sup>1)</sup> hierfür -1050 mV angibt. In 1-m. Alkalihydroxyd steigt das Potential nach *Latimer* auf -1470 mV. Eine weitere Steigerung ist durch die Bildung von Cyanidkomplexen in der Lösung zu erwarten, so dass das Manganpotential ausreichen sollte, um bei der Auflösung von Mangan in 1,5-m. NaCN nach der Gleichung:



praktisch reines Cyanomanganat(I) zu bilden.

Für die Reduktionsversuche wurde ein sehr reines Manganmetall unter Verwendung von Raffinal als Reduktionsmittel in unserm Institut mit Herrn cand. chem. *Wilfried H. Schaepfi* hergestellt, das sich, obwohl sehr rein, noch leicht pulverisieren liess.

Zur Auflösung wurde ca. 1 g des feingepulverten Mangans mit einer luftfreien Lösung von 2-m. NaCN in dem Reduktor, welcher für die Darstellung des Cyanomanganat(I) mit Natriumamalgame dient hatte, unter Verwendung eines Vibromischers intensiv geführt. Unter lebhafter Wasserstoffentwicklung ging das Mangan mit dunkelgelber Farbe in Lösung, wobei die Temperatur bei 14-18° gehalten wurde. Die gebildete dunkelgelbe Lösung wurde durch ein Jenaer Glasfilter in das mit reinem Stickstoff gefüllte Titrationsgefäss abfliessen gelassen und mit einer luftfreien Lösung von 0,1-m.  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  titriert, wobei eine vollkommen normale Titrationskurve von Cyanomanganat(I) erhalten wurde, welche durch die folgenden Potentialwerte charakterisiert war.

$E_{\text{H}}^{\text{U}}$	$\text{Mn}^{\text{I}}/\text{Mn}^{\text{II}}$	(10,55 cm <sup>3</sup> ) . . .	=	-0,642 ± 0,002 V
$E_{\text{H}}^{\text{O}}$	$\text{Mn}^{\text{I}}/\text{Mn}^{\text{II}}$	. . . . .	=	-1,058 ± 0,001 V
$E_{\text{H}}^{\text{U}}$	$\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$	(21,74 cm <sup>3</sup> ) . . .	=	+0,116 ± 0,002 V
$E_{\text{H}}^{\text{O}}$	$\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$	. . . . .	=	-0,2440 ± 0,0002 V
	Mn <sup>I</sup> -Gehalt	. . . . .	=	94,3%

Wurde die Auflösung des Manganpulvers in einer Lösung von nicht entlüftetem 2-m. NaCN vorgenommen, so stieg der Mn<sup>I</sup>-Gehalt der Lösung im Verlaufe von 30 Min. auf 81%, wie aus der folgenden Tab. zu ersehen ist.

**Tabelle 5.**

Auflösen von ca. 1 g Manganpulver in 100 cm<sup>3</sup> unentlüfteter 2-m. NaCN.

Reduktionsdauer, Min. . . .	5	10	15	20	30
Mn <sup>I</sup> -Gehalt, % . . . . .	44,1	59,6	68,7	75,2	81,0

Um höhere Gehalte zu erreichen, musste mit entlüfteter Natriumcyanidlösung gearbeitet werden. In der folgenden Tab. 6 sind die Ergebnisse von einigen Reduktionsversuchen mit etwas variierten Versuchsbedingungen zusammengestellt, wobei Lösungen von Natriumcyanomanganat(I) zwischen 0,01 und 0,04-m. erhalten wurden, welche bei 10 Min. langer Einwirkung einen Gehalt von über 90% Mn<sup>I</sup> aufwiesen.

Damit ist eine besonders einfache Methode gefunden, welche die rasche Darstellung von reinen, hochprozentigen Lösungen von Cyanomanganat(I) ermöglicht. Ihre Verwendung zu reduktometrischen Titrationsen ist in unserm Laboratorium in Angriff genommen worden. *W. E. Raths*<sup>2)</sup> hat bereits die Reduktion von Chryszazin und von aminoazobenzol-sulfosaurem Natrium in seiner Dissertation bearbeitet.

1) Oxydation states of the elements and their potentials in aqueous solutions (1938).

2) Diss. ETH., Zürich 1952.

Tabelle 6.

Reaktion von 1 g Mn-Pulver bei Zimmertemperatur mit 100 cm<sup>3</sup> entlüfteter NaCN-Lösung.

NaCN m.	Reaktionsdauer Min.	Mn <sup>I</sup> %	$E_{\text{H}}^{\circ} \text{Mn}^{\text{I}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ bei 25° mV	$E_{\text{H}}^{\circ} \text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ bei 25° mV
1,5	5	85,9	-1054	-244,3
1,5	5	89,6	1057	244,0
1,5	10	90,2	1058	244,2
1,5	10	93,8	1056	243,7
2,0	5	92,1	1059	243,9
2,0	10	93,7	1056	244,0
2,0	10	89,2	1058	244,4
2,0	10	94,3	1057	244,1

### Zusammenfassung.

Es wurden Versuche über die Reduktion von Cyanomanganat(II) zu Cyanomanganat(I) mit Aluminium und 6-proz. Natriumamalgam beschrieben und die Ausbeuten bei verschiedenen Versuchsbedingungen bestimmt.

Als neue Methode zur Darstellung von Cyanomanganat(I) wurde die einfache Auflösung von reinem Manganpulver in 1,5–2,0-m. luftfreien Lösungen von Natriumcyanid beschrieben, wobei innerhalb von 10 Min. 0,01–0,04-m. Cyanomanganat(I)-Lösungen von 90–94 % Gehalt erhalten werden konnte.

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

## 284. Über eine neue Methode von $\beta$ -Ketosäureester-Synthese

von M. Viscontini und N. Merckling.

(29. IX. 52.)

In einer kürzlichen Mitteilung<sup>1)</sup> berichteten wir in Anlehnung an das Verfahren von H. Lund<sup>2)</sup>, nach welchem acylierte Malonester gewonnen werden, über eine neue Synthese von Benzoylacetessigester durch Kondensation von Benzoylchlorid mit Acetessigester in Gegenwart von Magnesium und Äthanol. Diese Kondensation von Säurechloriden mit Acetessigester in Gegenwart von Magnesium anstatt Natrium<sup>3)</sup> haben wir nun an verschiedenen Beispielen untersucht.

<sup>1)</sup> M. Viscontini & K. Adank, Helv. 35, 1342 (1952).

<sup>2)</sup> H. Lund, B. 67, 935 (1934).

<sup>3)</sup> L. Bouveault & A. Bongert, Bl. [3] 27, 1046, 1089 (1902).: