

# Mangantrichlorid und Chlorokupfersäuren

von

G. Neumann.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1894.)

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um über einige streitige Punkte in der Mineralchemie Aufklärung zu verschaffen. Neben einigen anderen Reactionen wurde besonders die Einwirkung von Salzsäure auf Mangansuperoxyd und auf Kupferchlorid studirt. Über das Resultat der ersteren Reaction ist man bekanntlich zweierlei Meinung; so wird z. B. von Fisher<sup>1</sup> behauptet, es bilde sich hierbei Mangantrichlorid, von Pickering,<sup>2</sup> es entstehe Mangantrichlorid. Beim Einleiten von Salzsäure in Kupferchloridlösung soll nach Engel<sup>3</sup> die Verbindung  $\text{HClCuCl}_2$  gebildet werden, nach Sabatier<sup>4</sup> jedoch  $(\text{HCl})_2\text{CuCl}_2$  entstehen.

Ich habe, wie die nachstehenden Notizen ausweisen, beim Mangan die Ansicht Pickering's bestätigt gefunden; bei der Kupferverbindung kann ich mich jedoch weder der Ansicht Engel's, noch der Sabatier's anschliessen.

## Einwirkung von Salzsäure auf Mangansuperoxyd.

Reine concentrirte Salzsäure wurde in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz mit Chlor- und Salzsäuregas gesättigt und pro  $20 \text{ cm}^3$  Ausgangssäure sehr langsam unter stetem Abkühlen und Umschütteln je 1 g Mangansuperoxydhydrat ein-

<sup>1</sup> Fisher, Chem. Soc. J. 1878, Trans. 409.

<sup>2</sup> Pickering, Chem. Soc. J. 1878, Trans. 654.

<sup>3</sup> Engel, Compt. rend. 106, 273.

<sup>4</sup> Sabatier, Compt. rend. 106, 1724 und 107, 40.

getragen. Die entstandene dunkelbraune Flüssigkeit wurde zur Reinigung durch ein mit Kältemischung umgebenes Asbestfilter in ein ebenfalls gekühltes Gefäss gesaugt und von Neuem mit Chlor- und Salzsäuregas gesättigt.

In die so bereitete, bei allen folgenden Versuchen stets kalt gehaltenene Lösung wurden variirte Mengen von 10%iger Ammoniumchloridlösung allmählig eingetropt und das Reactionproduct nach ein- bis zweistündigem Stehen durch ein gekühltes Asbestfilter abgesogen, dann gewaschen und die auf dem Asbest verbliebene feste violettbraune Krystallmasse direct analysirt. Zum Waschen wurde anfänglich gekühlter, absoluter Alkohol genommen; da dieser jedoch sichtlich Zersetzung verursachte, wurde später mit mit Chlor gesättigter, gekühlter, concentrirter Salzsäure gewaschen, der Filtrerrückstand zusammengestampft und nach dem Trockenwerden zur Entfernung von überschüssigem Chlor- und Salzsäuregas 5 Minuten lang Luft hindurchgesogen.

Die erhaltenen dunkelvioletten Krystalle waren unter dem Mikroskope an den Kanten amethystfarben durchscheinend, liessen aber keine genaue Krystallform erkennen. In Wasser lösten sie sich auf kurze Zeit mit braunvioletter Farbe und schieden rasch braune Flocken aus. Trocken erhitzt gaben sie Chlor ab. In Jodkalium-Stärkelösung gebracht, verursachten sie violette Jodamylumausscheidung. Mit Natronlauge erhitzt, entwickelten sie deutlich Ammoniak. Im Vacuum nahmen sie bald die Rosafarbe der Manganoxydulsalze an.

Die Analyse dieses Ammoniumsalzes geschah, indem ein Theil der abgesogenen Krystalle ohne vorherige Wägung in 10%-ige Jodkaliumlösung geworfen, und ein zweiter Theil mit schwefliger Säure gelöst wurde. In der Jodkaliumlösung konnte das dem freien Chlor entsprechende Jod titrimetrisch und das Mangan gravimetrisch bestimmt werden. In der schwefligsauren Lösung wurde die Quantität des Chlors, Mangans und Ammoniums in gleichen Volumen ermittelt, und zwar Chlor und Mangan gravimetrisch und Ammonium nach der Destillationsmethode titrimetrisch. Die folgende Tabelle gibt Aufschluss über die Resultate verschiedener Darstellungen des Doppelsalzes.

	Quantität bei der Darstellung von			gewaschen mit	Analyse					
	Mn(OH) <sub>4</sub>	HCl	NH <sub>4</sub> Cl		der H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> -Lösung			der KJ-Lösung		
					Mn	NH <sub>4</sub>	Cl	Cl-frei	Mn	
I	g	cm <sup>3</sup>	g	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	1729	1855	6338	—	—	
	10	200	10		dividirt durch At.-Gew. ....	31·54	103·06	1848		
					Verhältniss .....	<b>1</b>	<b>2·26</b>	<b>5·83</b>		
II	g	cm <sup>3</sup>	g	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	1510	1225	5141	—	—	
	5	100	3·3		dividirt durch At.-Gew. ....	27·56	68	145·34		
					Verhältniss .....	<b>1</b>	<b>2·47</b>	<b>5·27</b>		
III	g	cm <sup>3</sup>	g	HCl und C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	1624	1260	5452	2024	3911	
	10	200	8·7		dividirt durch At.-Gew. ....	29·04	70	154·14	93·55	71·37
					Verhältniss .....	<b>1</b>	<b>2·36</b>	<b>5·20</b>	<b>0·80</b>	
IV	g	cm <sup>3</sup>	g	HCl	2636	2017	10589	3309	5266	
	10	200	8·7		dividirt durch At.-Gew. ....	48·11	112	299·37	93·53	96·1
					Verhältniss .....	<b>1</b>	<b>2·30</b>	<b>6·15</b>	<b>0·97</b>	
V	g	cm <sup>3</sup>	g	HCl	3285	2125		3362	5438	
	15	300	13		dividirt durch At.-Gew. ....	59·97	118		95·06	99·05
					Verhältniss .....	<b>1</b>	<b>1·97</b>		<b>0·96</b>	
VI	g	cm <sup>3</sup>	g	HCl	6645	4287	21137	3114	2016	
	10	200	8·7		dividirt durch At.-Gew. ....	121	283	597	88	129
					Verhältniss .....	<b>1</b>	<b>1·97</b>	<b>4·93</b>	<b>0·69</b>	

Aus diesen Analysen lässt sich annehmen, dass die Formel des Doppelsalzes  $(\text{NH}_4)_2\text{MnCl}_5$  sei, also das Ammoniumdoppelsalzechlorid des Mangantrichlorids.

In der Hoffnung, aus dieser Verbindung in ähnlicher Weise wie es Friedrich<sup>1</sup> beim Ammoniumchlorid-Bleitetrachlorid gelang, das freie Mangantrichlorid zu erhalten, wurden circa 6 g des Salzes in 50 cm<sup>3</sup> gekühlte concentrirte Schwefelsäure eingetragen; dabei entwickelte sich anfangs wenig, später mehr Salzsäuregas, die Schwefelsäure nahm eine dunkelolivengrüne Farbe an und schied kein Öl ab. Ein Theil der Lösung ohne Kältemischung erwärmte sich stark und entwickelte viel Gas. Ein anderer Theil verblieb über Nacht in der Kältemischung und hatte sich bis zum Morgen in drei Schichten gesondert: oben eine klare Flüssigkeit, darunter eine feste rosa Masse und ganz unten sehr geringe Mengen einer festen schwarzen Ausscheidung, die zur genaueren Untersuchung unzureichend war. Das freie Mangantrichlorid konnte also auf diese Weise nicht isolirt werden.

Ganz analog wie bei dem eben beschriebenen Ammoniumdoppelsalz wurde auch mit Erfolg das Kaliumchlorid-Mangantrichlorid dargestellt. Bei Anwendung von 10 g Mangansuperoxydhydrat, 200 cm<sup>3</sup> Salzsäure und 12·1 g Kaliumchlorid in 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-iger Lösung wurde eine Verbindung erhalten, die in ihren Eigenschaften der oben beschriebenen zum Verwechseln gleich war und deren Analyse folgendes Resultat gab:

$$\text{Mn} : \text{freiem Cl} : \text{Cl} : \text{K} = 1 : 1 \cdot 16 : 5 \cdot 21 : 2 \cdot 36.$$

Die Formel der Verbindung ist also:  $\text{K}_2\text{MnCl}_5$ .

Versuche, aus Kaliumpermanganat mit chlorhaltiger Salzsäure mit und ohne Chlorkaliumzusatz eine constant zusammengesetzte Verbindung zu erhalten, schlugen fehl. Das Reactionproduct war ein schwarzes, leicht zersetzliches Pulver, das in überwiegender Menge Chlorkalium enthielt.

## 2. Einwirkung von Salzsäure auf Kupferchlorid.

Wurde in eine in Kältemischung stehende Lösung von 18 g Kupferchlorid in 45 cm<sup>3</sup> Wasser Chlor und Salzsäure emge-

<sup>1</sup> Friedrich, Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. in Wien, 1893.

leitet, so schied sich aus der dunkelgrünbraunen Lösung nach einigen Stunden ein rother Körper aus. Die entstandene Substanz durch ein gekühltes Asbestfilter abgesogen, blieb in Form von Krystallnadeln zurück, deren glänzend rothe Farbe in kurzer Zeit in grün umschlug.

Die grüne Auflösung der möglichst gut abgesaugten Substanz wurde sofort zur Analyse verwendet. Die Bestimmung des Kupfers geschah elektrolytisch unter Anwendung von Ammoniumoxalat, die des Chlors in gewöhnlicher Weise gravimetrisch.

Drei in obiger Weise hergestellte Proben lieferten:

- 1)  $\text{Cu} : \text{Cl} = 1 : 5 \cdot 8,$
- 2)  $\text{Cu} : \text{Cl} = 1 : 4 \cdot 8,$
- 3)  $\text{Cu} : \text{Cl} = 1 : 5 \cdot 2.$

Hieraus geht hervor, dass die Verbindung die Zusammensetzung  $\text{H}_3\text{CuCl}_5$  hat, also eine andere Formel, als ihr Engel und Sabatier geben, welche die Zusammensetzung der Verbindung als  $\text{HCuCl}_3$  und  $\text{H}_2\text{CuCl}_4$  annehmen. Sabatier vertheidigt seine Formel gegen die Engel's, indem er annimmt, jener hätte beim Präpariren der Verbindung ein Molekül Salzsäure verloren; nach den obigen Resultaten könnte ich dasselbe auch von ihm behaupten.

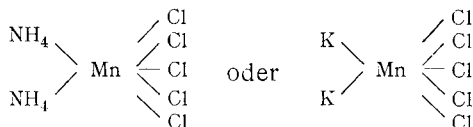
Anschliessend an obige Versuche wurde auch die Einwirkung von Salzsäuregas auf eine abgekühlte gesättigte Kupferchlorürlösung in Salzsäure studirt. Das Kupferchlorür wurde aus Kupferchlorid und Kupferpulver dargestellt und in einem kohlenensäureerfüllten Kolben bei Gegenwart von reducirtem Kupfer aufgelöst. Es entstand dabei eine wasserhelle Flüssigkeit. Wurde dieselbe mit Hilfe eines entsprechenden Apparates in einer Kältemischung mit Salzsäure gesättigt, so schied sich eine perlgraue, in Nadeln krystallisirte Verbindung aus, welche, bei Luftabschluss abgesaugt, sofort analysirt wurde.

Obige Verbindung löst sich merkwürdigerweise in Wasser vollkommen farblos auf. Es ist gleichgiltig, ob viel oder wenig Wasser genommen wird. Die genannte Lösung gibt mit Natron-

lauge einen reingelben Niederschlag, welcher allmählig grün wird; lässt man sie für sich an der Luft stehen, so nimmt sie eine blaugrüne Farbe an.

Die Analyse geschah genau so wie bei der Chlorocupri- säure und das Resultat war:  $\text{Cu} : \text{Cl} = 1 : 2 \cdot 28$ ; also liegt eine Chlorocuprosäure vor von der Zusammensetzung  $\text{HCuCl}_2$ .

Zum Schlusse möchte ich bemerken, dass die von mir gefundenen Resultate neue Beweise für die Giltigkeit des periodischen Gesetzes, und zwar für die Siebenwerthigkeit des Mangans und die Achtwerthigkeit des Kupfers sind, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:



und

