

0.0983 g Sbst.: 0.2296 g CO<sub>2</sub>, 0.0397 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 63.71, H 4.42.

Gef. » 63.70, » 4.51.

Titration unter oben genannten Umständen. 0.0746 g Sbst. gebrauchen 6.15 ccm Kalilauge (1 ccm = 0.00211 g Kalium).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>4</sub>K. Ber. K 14.77. Gef. K 14.89.

Setzt man die wäßrige Lösung des hydroxylsauren Kaliums mit den weiter vorne genannten Schwer- und Erdalkalimetallsalzen um, so ähneln die gewonnenen Umsetzungsprodukte im großen und ganzen denen der Dimethyläthylsäure. Auffallend, weil völlig abweichend, sind die Tatsachen, daß Eisenchlorid sofort einen gelblich-weißen Niederschlag hervorruft, Calciumchlorid eine zuerst milchige Trübung, dann weiße Fällung erzeugt, und daß Magnesiumsulfat und Bariumchlorid durchscheinende Gallerten geben. Erstere von beiden verwandelt sich ganz langsam — im Laufe mehrerer Wochen — in feine, weiße Nadelbüschel. Alle übrigen Niederschläge sind unschön in der Form und ausgezeichnet durch Schwerlöslichkeit.

## 56. O. Sackur: Die thermische Bildung von Manganaten.

(I. Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 24. Januar 1910.)

Schmilzt man eine Manganverbindung mit Alkalihydroxyd oder -carbonat in Gegenwart eines Oxydationsmittels, wie Kaliumchlorat oder -nitrat, so entsteht bekanntlich eine grüne Schmelze, deren Farbe auf die Bildung von Manganat, d. h. eines Salzes des Anhydrids MnO<sub>3</sub>, zurückgeführt wird. Auch bei Abwesenheit eines oxydierenden Salzes tritt durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes die Grünfärbung ein. Da aber die technischen Lehrbücher ganz allgemein den Zusatz von Chlorat oder Nitrat zur Bildung des Manganats vorschreiben<sup>1)</sup>, so muß man annehmen, daß die Oxydation durch den Luftsauerstoff nicht vollständig verläuft, sondern Halt macht, ehe das gesamte, in der Schmelze befindliche Mangan in die 6-wertige Verbindungsform übergeführt ist. Es bildet sich also in der Schmelze entweder ein chemisches Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans und dem atmosphärischen Sauerstoff aus, oder die Oxydation durch Sauerstoff führt nicht zum Mangantrioxyd, sondern nur zu einer niedrigeren Oxydationsstufe. Da ich in der Literatur keine Antwort auf diese technisch wie theoretisch wichtige Frage gefunden habe, so habe ich eine eingehende Untersuchung

<sup>1)</sup> z. B. Ost, Lehrb. d. chem. Technologie, 5. Aufl., S. 133.

der thermischen Manganatbildung vorgenommen, deren erste Ergebnisse ich im Folgenden kurz mitteilen werde.

Bei den ersten Versuchen wurde Braunstein (Mangandioxyd) verschiedener Darstellungsart mit einem großen Überschuß von Kaliumcarbonat in einem Platintiegel mittels eines elektrischen Tiegelofens geschmolzen und längere Zeit auf einer nur wenig über dem Schmelzpunkt des Kaliumcarbonats ( $894^{\circ}$ ) gelegenen Temperatur gehalten. Gleichzeitig wurde durch ein Platinrohr Luft oder Sauerstoff oder Kohlendioxyd oder Gemische dieser Gase in die Schmelze eingeleitet. Von Zeit zu Zeit wurde eine Probe der Schmelze mit einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase abpipettiert und nach dem Erkalten analysiert. Da sich die Schmelze beim Erstarren und Abkühlen stärker zusammenzieht als das Glas, so kann sie ohne Schwierigkeiten nach dem Zerschneiden des Rohres vom Glase befreit werden. Zur Bestimmung des »aktiven« Sauerstoffs (d. h. desjenigen Sauerstoffs, der über die Formel  $\text{MnO}$  hinaus an das Mangan gebunden ist), wurde eine abgewogene Menge nach der Methode von Bunsen mit Salzsäure gekocht und das entwickelte Chlor in Jodkalium aufgefangen und titriert. In dem im Destillierkolben verbleibenden Rückstand wurde das Mangan durch Titration mittels Permanganat nach Volhard bestimmt<sup>1)</sup>. Wenn auch diese Methode nur auf etwa 1% genau ist, so habe ich ihr doch vor der gewichtsanalytischen den Vorzug gegeben, da es auf eine größere Genauigkeit nicht ankam und eine sehr große Zahl von Mangananalysen im Laufe der Untersuchung ausgeführt werden mußte.

Nr. des Versuchs	Zeit seit Beginn des Schmelzens in Stunden	Gas	In 1 g der Schmelze sind enthalten Milligr.-Atome		O:Mn
			Mn	aktiver O	
1	$\frac{1}{2}$	Luft	0.191	0.277	1.45
	$1\frac{1}{4}$	»	0.344	0.550	1.60
	2	»	0.540	0.860	1.59
2	2	{ Sauerstoff $\frac{3}{4}$ Kohlendioxyd $\frac{1}{4}$	0.213	0.338	1.59
	3		0.257	0.414	1.61
	4		0.274	0.436	1.59
3	2	{ Sauerstoff	0.093	0.150	1.61
	4		0.192	0.310	1.61
4	3	»	0.75	1.20	1.60

(aus  $\text{Mn}_2\text{O}_4$   
+  $\text{K}_2\text{CO}_3$ )

<sup>1)</sup> Treadwell, Lehrb. der anal. Chem. II, 476, 4. Aufl. Es empfiehlt sich, die neutralisierte, mit  $\text{ZnSO}_4$  versetzte Manganlösung mit einem Überschuß von Kaliumpermanganat zu versetzen, diesen über Asbest im Gooch-Tiegel abzusaugen und zurückzutitrieren.

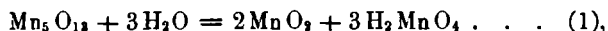
In der vorstehenden Tabelle sind einige typische Versuchsergebnisse enthalten.

Diese und viele andere, übereinstimmende Versuche beweisen, daß beim Zusammenschmelzen von irgend einem Manganoxyd mit überschüssigem Kaliumcarbonat der Gehalt der Schmelze an aktivem Sauerstoff niemals größer wird, als einem Verhältnis aktiver O : Mn = 1.6 entspricht, und daß daher die Sauerstoffaufnahme Halt macht, wenn dieses Verhältnis erreicht ist. Da dieser Wert 1.6 sowohl von der Konzentration des Mangans innerhalb der Schmelze wie vom Partialdruck des Sauerstoffs — der Betrag an aktivem Sauerstoff nimmt auch nicht ab, wenn man nach erfolgter Oxydation nahezu reines Kohlendioxyd durch die Schmelze hindurchleitet — unabhängig ist, so liegt in der schmelzflüssigen Lösung kein chemisches Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Wertigkeitsstufen des Mangans und dem Sauerstoff im Gasraum vor, sondern es entsteht eine Verbindung zwischen Mangan und Sauerstoff, die diese Elemente in dem konstanten Verhältnis  $1:1 + 1.6 = 1:2.6$  enthält. Da sich die Molekel dieser Verbindung nach unseren heutigen Anschauungen nur aus einer ganzen Zahl von Atomen zusammensetzen kann, so muß man ihr die Formel  $Mn_5O_{13} = 2MnO_2 \cdot 3MnO_3$  zuschreiben.

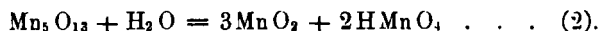
Wie die oben mitgeteilte Tabelle zeigt, nimmt der Mangangehalt der zur Analyse entnommenen Probe mit der zeitlichen Dauer des Versuchs zu, obwohl die Mengenverhältnisse der im Schmelztiegel enthaltenen Stoffe nicht verändert wurden. Die Probeentnahme erfolgte nämlich stets nach Abstellung des Gasstromes aus dem ruhigen Schmelzfluß, in welchem sich offenbar das noch nicht oxydierte, schwere Mangandioxyd am Boden absetzt. In das zum Abpipettieren benutzte Glasrohr gelangt also nur das in der flüssigen Schmelze wirklich gelöste oxydierte Mangan, dessen Konzentration während des Durchleitens des Gasstromes allmählich zunimmt. Aus der langen Dauer der Versuche erkennt man, daß die Oxydation beziehungsweise die Auflösung des Mangandioxyds trotz der hohen Temperatur und des intensiven Rührens während des Durchleitens ein recht langsam verlaufender Vorgang ist.

Die erstarrte Schmelze besitzt eine dunkelgrüne Farbe. Beim Behandeln mit wenig Wasser oder einer alkalischen Lösung spaltet sie sich in eine dunkelgrüne Lösung und einen schwarzbraunen Niederschlag. Beim Behandeln mit viel Wasser, mit kochendem Wasser oder verdünnten Säuren (auch Kohlensäure) entsteht an Stelle der grünen eine violette Lösung. Auch die grüne Lösung erleidet beim Verdünnen mit kaltem Wasser einen allmählichen und beim Kochen einen raschen Farbenumschlag durch Blauviolett bis zur reinen Farbe

des Permanganats. Die grüne Lösung entsteht nach der Gleichung:



die violette nach der Gleichung:



Diese Gleichungen haben nur formale Bedeutung; sie stellen nur die Wertigkeitsverhältnisse des Mangans richtig dar. Da die Verbindung  $\text{Mn}_5\text{O}_{13}$  nur bei Überschuß eines alkalischen Lösungsmittels ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) entsteht, so tritt, wie auch die weiter unten mitgeteilten Versuche zeigen, innerhalb der Schmelze die Bildung eines Salzes ein, dessen saures Radikal die Formel  $\text{Mn}_5\text{O}_{13}$  besitzt, also ein Salz von der Formel  $\text{Mn}_5\text{O}_{13}, x\text{K}_2\text{O}^1$ .

Die Richtigkeit der Gleichungen (1) und (2) wurde durch zahlreiche Analysen bestätigt. Da nach Gleichung (1) 6 H'-Ionen, nach Gleichung (2) nur 2 H'-Ionen entstehen, so wird die Bildung des grünen Manganats in alkalischer und des violetten Permanganats in saurer Lösung begünstigt.

Schmilzt man Mangandioxyd oder ein niederes Oxyd des Mangans mit überschüssigem Kaliumhydroxyd in einem Nickeltiegel, so tritt ebenfalls Grünfärbung und Sauerstoffaufnahme ein. Wiederum macht diese Halt, wenn das Verhältnis aktiver O zu Mn den Wert 1.6 erreicht hat. Die Unabhängigkeit dieses Verhältnisses von der Temperatur — KOH schmilzt ja bereits einige hundert Grad tiefer als  $\text{K}_2\text{CO}_3$  — und der Natur des Lösungsmittels ist als weiterer Beweis für die Bildung einer definierten Verbindung nach stöchiometrischen Verhältnissen aufzufassen. Der Sauerstoff-Dissoziationsdruck der Verbindung  $\text{Mn}_5\text{O}_{13}, x\text{K}_2\text{O}$  ist jedenfalls sehr klein, da selbst bei 1000° im Vakuum einer guten Wasserstrahlpumpe keine Abgabe von Sauerstoff festgestellt werden konnte. Ob die Spaltung des 5.2-wertigen Mangans in Verbindungen des 4- und 6-wertigen, wie sie durch Gleichung (1) dargestellt wird, schon beim Erstarren der flüssigen Schmelze oder erst bei Behandeln mit Wasser eintritt, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

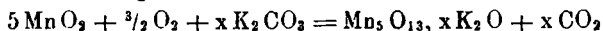
Es war anzunehmen, daß beim Schmelzen der Manganoxyde mit Natriumcarbonat oder Natriumhydroxyd die gleichen Erscheinungen auftreten wie beim Schmelzen mit den entsprechenden Kaliumverbindungen. Wider Erwarten ergab jedoch der Versuch, daß die Sauerstoffaufnahme der Schmelze bereits Halt macht, wenn das Verhältnis aktiver O : Mn den Wert 1.5 erreicht. Unabhängigkeit von den angewendeten Mengenverhältnissen, dem Partialdruck des Sauerstoffs und

<sup>1)</sup> Da die Aufstellung einer Konstitutionsformel für ein derartiges Salz vorläufig unmöglich ist, so bediene ich mich im Folgenden zunächst der alten Berzelius schon Schreibweise.

der Temperatur bewiesen wiederum die Bildung einer wohl definierten Verbindung, deren saurer Bestandteil, nach dem Atomverhältnis  $\text{MnO}_{2.5}$  zusammengesetzt ist, und der daher die Formel  $\text{Mn}_5\text{O}_{13}$ ,  $x\text{Na}_2\text{O}$  zugeschrieben werden muß. In Gemischen von Kalium- und Natriumcarbonat (je 50% beider Salze) führt die Sauerstoffaufnahme ebenfalls nur bis zu der im reinen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entstehenden Verbindung. Daß es sich nicht um eine Verzögerung der Sauerstoffaufnahme und um ein sogenanntes falsches Gleichgewicht handelt, wird durch folgenden Versuch bewiesen: setzt man zu einer flüssigen Schmelze von Braunstein und Kaliumcarbonat, die wie die Analyse einer Probe zeigt, die höherwertige Verbindung  $\text{Mn}_5\text{O}_{13}$  enthält, festes Natriumcarbonat, so sinkt der Gehalt der Schmelze an aktivem Sauerstoff bis zu dem der Natriumverbindung entsprechenden Werte aktiver  $\text{O}:\text{Mn} = 1.5$ .

Auch das Aussehen der festen natriumhaltigen Schmelzen unterscheidet sich wesentlich von den aus reinen Kaliumverbindungen hergestellten. Während diese auch bei sehr geringem Mn-Gehalt ganz dunkelgrün sind, sind die natriumhaltigen Schmelzen wesentlich heller, meist grasgrün gefärbt. Es unterliegt daher keinem Zweifel, daß die Oxydation des Mn in den natriumhaltigen Schmelzen zu einer geringwertigen Stufe des Mn führt als in den reinen Kaliumschmelzen. Diese Verschiedenartigkeit der sonst so ähnlichen Metalle Na und K in ihrem Verhalten gegen die Oxyde des Mn muß als sehr bemerkenswert bezeichnet werden. Ähnlich wie die Natriumverbindungen wirkt gebrannter Kalk. In einem Gemisch von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CaO}$  geht die Oxydation des Mn ebenfalls nur bis zur Oxydationsstufe  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Ich ging nun dazu über, die Anzahl der Alkalimolekeln zu bestimmen, die in diese komplexen Mangan-Sauerstoff-Verbindungen eintreten. Ihre Bildung mußte wahrscheinlich nach der Gleichung z. B.

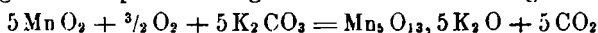


erfolgen. Tatsächlich wurde festgestellt, daß die Sauerstoffaufnahme von einer Abgabe von Kohlendioxyd begleitet wird; man kann daher aus der Menge des entwickelten Kohlendioxyds einen Rückschluß auf die in die Verbindung eintretende Anzahl Alkalimolekeln ziehen.

Zur quantitativen Bestimmung des während der Oxydation abgegebenen Kohlendioxyds benutzte ich folgende Versuchsanordnung: Ein Platinkolben von etwa 3 cm Durchmesser und hinreichend langem Hals wurde mittels eines kurzen Gummischlauches mit einem etwas weiteren Glasrohr verbunden, das einen doppelt durchbohrten Gummistopfen trug. Durch die eine Öffnung führte ein Capillarrohr aus Platin bis in den Kolben hinein, die andere Öffnung trug ein dünnes Glasrohr, das in ein Chlorcalciumrohr und anschließenden Kaliapparat führte. In den Kolben wurde vor Beginn des Versuches etwa 0.5—1 g eines innigen Gemenges von Braunstein und Kaliumcarbonat abgewogen, längere Zeit bei Dunkelrotglut in einem Strome trockner

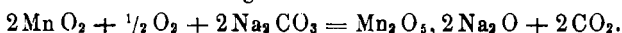
und kohlendioxydfreier Luft getrocknet und dann der Apparat mit dem Kaliapparat verbunden. Die Temperatur wurde nicht eher bis über den Schmelzpunkt des Kaliumcarbonates erhöht, bis der Kaliapparat mindestens eine halbe Stunde lang keine Gewichtszunahme zeigte. Dann wurde der Heizstrom des kleinen elektrischen Tiegelofens, in dem der Platinkolben steckte, gesteigert und die Gewichtszunahme des Kaliapparates unter ständigem Durchleiten von trockenem Sauerstoff oder Luft bestimmt. Der Versuch wurde abgebrochen, wenn während einer Stunde keine Gewichtszunahme mehr eintrat. Dann wurde der Kolbeninhalt mit Wasser quantitativ herausgespült und wie oben angegeben auf aktiven Sauerstoff und Mangan analysiert. Nach etwa 3–6 Stunden war stets Gewichtskonstanz des Kaliapparates eingetreten.

Viele mit verschiedenen Mengenverhältnissen angestellte Versuche ergaben, daß das entwickelte Kohlendioxyd sich zu dem im Kolben befindlichen Mn im Mittel etwa wie 1.1 zu 1 verhält. Daraus kann man schließen, daß für jedes Atom Mangan eine Molekel Kohlendioxyd während der Oxydation entwickelt wird und daher die Bildungs-gleichung der komplexen Mangan-Sauerstoff-Verbindung die Form



annimmt. Der geringe, bei den einzelnen Versuchen etwas wechselnde Überschuß an Kohlendioxyd ist dadurch zu erklären, daß auch das reine, von Kahlbaum bezogene Kaliumcarbonat beim Schmelzen im trocknen Luftstrom geringe Mengen von  $\text{CO}_2$  abgibt.

Entsprechende Versuche mit Mangandioxyd und Natriumcarbonat ergaben ebenfalls die Entwicklung von 1 Mol.  $\text{CO}_2$  für jedes in der Schmelze gelöste und oxydierte Atom Mn. Die Bildung der Natrium-Mangan-Sauerstoff-Verbindung verläuft also nach der Gleichung



Während jedoch bei den zuerst beschriebenen Versuchen im offenen Tiegel die Oxydation so lange fortschritt, bis das Verhältnis aktiver Sauerstoff: Mangan in Kaliumcarbonat den Wert 1.6 und in Natriumcarbonat den Wert 1.5 einnahm, ergab die Analyse des Kolbeninhaltes nach Beendigung der Kohlendioxydentwicklung in beiden Alkalicarbonaten übereinstimmend für dieses Verhältnis den Wert 1.4. Die Unabhängigkeit von den angewendeten Mengen und der Natur des eingeleiteten Gases bewiesen wiederum das Auftreten einer wohl definierten Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{Mn O}_{2.4}, \text{K}_2 \text{O}$ , beziehungsweise einem ganzzahligen Vielfachen dieser Formel, also  $\text{Mn}_5 \text{O}_{12}, 5 \text{K}_2 \text{O}$ , und  $\text{Mn}_5 \text{O}_{12}, 5 \text{Na}_2 \text{O}$ . Nu bei sehr lange dauernden Versuchen, bei denen die Erhitzung und Gaszufuhr viele Stunden über die Beendigung der Kohlendioxydentwicklung hinaus ausgedehnt wurde, ging die Oxydation weiter und erreichte den bei den ersten Versuchen im offenen Tiegel erhaltenen Maximalwert. So wurde z. B. bei einem Versuch in Kaliumcarbonat nach 15 Stunden der Wert 1.49, in einem

anderen nach 16 Stunden der Wert 1.58 erreicht. Die Geschwindigkeit der Oxydation ist hier viel geringer als bei den zuerst angestellten Versuchen, weil aus apparativen Gründen das Gaseinleitungsrohr nicht in die Schmelze eintauchte, der Sauerstoff also nicht in die Schmelze hinein, sondern nur über sie weg geleitet werden konnte.

Diese Resultate, nämlich  $\text{CO}_2:\text{Mn} = 1$  und aktiver  $\text{O}:\text{Mn} = 1.4$  und darüber, werden nur erhalten, wenn die Konzentration des Mn in der Schmelze einen gewissen maximalen Betrag nicht überschreitet. Dieser Grenzwert liegt bei einer Zusammensetzung des Gemisches, welche die Gegenwart von überschüssigem Alkalicarbonat verbürgt. Schmilzt man äquivalente Mengen von Braunstein mit Alkalicarbonat, so bleibt sowohl die Oxydation wie die Kohlendioxydentwicklung weit hinter den bei Anwendung von überschüssigem Carbonat erreichbaren Werten zurück. Daraus folgt, daß die oben beschriebenen komplexen Mangan-Sauerstoff-Alkali-Verbindungen sich nicht in reinem Zustande bilden können, sondern nur dann, wenn ihnen Gelegenheit zur Auflösung in geschmolzenem Alkalicarbonat geboten wird. Jeder dieser Verbindungen kommt eine bestimmte Löslichkeit in dem betr. Alkalicarbonat zu, und nur, wenn der Mangangehalt der Schmelze kleiner als diese Löslichkeit ist, kann eine vollständige Oxydation des vorhandenen Mangans eintreten. Diese Löslichkeitsverhältnisse sollen in einer folgenden Untersuchung eingehend behandelt werden.

Faßt man die bisher beschriebenen Versuche zusammen, so erhält man folgende Resultate:

Bei der Oxydation von Manganoxiden durch Luftsauerstoff in geschmolzenem Alkalicarbonat oder -hydroxyd entstehen, falls das Schmelzmittel im Überschuß vorhanden ist, in dem Schmelzfluß gelöste Alkalisalze einer Mangan-Sauerstoff-Verbindung, in der das Mangan eine zwischen 4 und 6 (Mangandioxyd und Mangantrioxyd) liegende Wertigkeit besitzt. Zunächst entsteht unter Sauerstoffaufnahme und gleichzeitiger Umsetzung mit der Alkaliverbindung des Schmelzmittels ein Salz von der atomaren Zusammensetzung  $\text{MnO}_{2.4}$ ,  $\text{Alk}_2\text{O}$ , oder in molekularer Schreibweise  $\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ,  $5\text{Alk}_2\text{O}$ . Dann erfolgt, ohne daß eine weitere Umsetzung mit dem Alkalisalz des Schmelz- und Lösungsmittels eintritt, weitere Oxydation, die in Kalischmelzen zur Verbindung mit der atomaren Schreibweise  $\text{MnO}_{2.6}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und in molekularer Schreibweise  $\text{Mn}_5\text{O}_{13}$ ,  $5\text{K}_2\text{O}$  führt, während sich bei Gegenwart von Natriumsalzen die Verbindung  $\text{MnO}_{2.5}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  beziehungsweise in molekularer Schreibweise  $\text{Mn}_5\text{O}_{13}$ ,  $2\text{Na}_2\text{O}$  bildet. Beim Behandeln mit Wasser zerfallen diese komplexen Salze, die ich als Mangani-Manganate bezeichnen möchte, in die bekannten Verbindungen des 4- und 6- bzw. 7-wertigen Mangans.

Die Existenz von Mangan-Sauerstoff-Verbindungen, in denen sich das Atomverhältnis von Sauerstoff und Mangan nicht durch eine ganze oder einfach gebrochene Zahl<sup>1)</sup> darstellen läßt, war zwar bisher noch nicht bekannt, doch wird ihre Auffindung keine sonderliche Überraschung hervorrufen. Denn auch bei anderen höherwertigen Metallen hat man ähnliche, kompliziert zusammengesetzte Verbindungen gefunden. So sind beim Vanadin, dessen höchste Wertigkeit 5 beträgt, zwischen den 4- und 5-wertigen Oxydationsstufe 3 Zwischenstufen bekannt, denen die Bruttoformeln  $V_8O_{17}$ ,  $V_4O_9$  und  $V_6O_{14}$  zukommen<sup>2)</sup>. Natürlich kann man diese Verbindungen als Additionsverbindungen von  $VO_2$  und  $V_2O_5$  auffassen, ebenso wie man die von mir gefundenen Manganverbindungen aus  $MnO_2$  und  $MnO_3$  zusammensetzen kann. Im Sinne einer exakten Valenztheorie ist damit jedoch noch nicht viel gewonnen, und die bisher übliche Formulierung ist durchaus hypothetisch, solange man nicht die Molekulargröße der Verbindung einwandfrei festgelegt hat. Dies war bei den bisher bekannten komplexen Sauerstoffverbindungen noch nicht möglich, weil diese nur in fester Form erhalten worden sind. Die oben beschriebenen Manganverbindungen existieren jedoch in einer, wenn auch schmelzflüssigen Lösung, und daher kann man ihr Molekulargewicht nach der kryoskopischen Methode bestimmen. Meine diesbezüglichen Versuche werden in einer folgenden Abhandlung mitgeteilt werden.

**57. C. Engler und O. Routala: Über Naphthenbildung.**  
**IV. Mitteilung. Bildung der Naphthene aus Olefinen und aus künstlichem Schmieröl, und die Synthese des letzteren.**

(Eingeg. am 17. Januar 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. D. Holde.)

Schon aus Arbeiten A. Bauers<sup>3)</sup> und Le Bels<sup>4)</sup> wußte man, daß Äthylene durch Schwefelsäure oder ein anderes Agens, vielleicht schon Wasser, polymerisiert werden können; auch war dabei von dem letzteren auf die Bildung der Schmieröle im natürlichen Petroleum hingewiesen worden. Ebenso war aus Untersuchungen Gustavsons<sup>5)</sup> bekannt, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Aluminiumchlorid bezw. -bromid bei Gegenwart von Halogenwasser-

<sup>1)</sup> unter einer einfach gebrochenen Zahl verstehe ich z. B.  $\frac{3}{2}$  oder  $\frac{4}{3}$ , wie im  $Mn_2O_3$  und  $Mn_3O_4$ .

<sup>2)</sup> Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie III, 3, S. 724.

<sup>3)</sup> Sitz.-Ber. d. Wien. Akad. **44** [2], 87 [1861].

<sup>4)</sup> Compt. rend. **73**, 499 [1871]; **81**, 967 [1875]; diese Berichte **9**, 60 [1876].

<sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **34**, 161 [1886].