

402. G. Grube und W. Brause: Das elektromotorische Verhalten der komplexen Cyanide des Mangans und das Kalium-mangan(I)-cyanid.

[Aus d. Laborat. für Physikal. Chemie u. Elektrochemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]
(Eingegangen am 29. September 1927.)

Durch eine kürzlich veröffentlichte Untersuchung¹⁾ über das elektromotorische Verhalten der komplexen Cyanide des Nickels und Kobalts konnte gezeigt werden, daß außer dem schon von Bellucci und Corelli²⁾ dargestellten Kalium-nickel(I)-cyanid auch ein Kalium-kobalt(I)-cyanid existiert, dessen braungrün gefärbte, höchst unbeständige Lösung in einfacher Weise durch elektrolytische Reduktion einer alkalischen Lösung von Kalium-kobalt(II)-cyanid in dem Kathodenraum einer mit Diaphragma versehenen Zelle unter Luft-Abschluß gewonnen werden kann. Inzwischen wurde von Manchot³⁾ die Existenz des einwertigen Kobalts bestätigt durch die Darstellung der Verbindung $\text{Co}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{K}_3$. Wir haben im Anschluß an die obige Arbeit auch die Untersuchung des elektromotorischen Verhaltens der komplexen Cyanide des Mangans in Angriff genommen und dabei durch elektrolytische Reduktion der Lösung des Kalium-mangan(II)-cyanids das Kalium-mangan(I)-cyanid der Formel K_3MnCy_4 in fester Form erhalten. Die Lösung dieses Salzes hat Manchot⁴⁾ kürzlich durch Reduktion des Kalium-mangan(II)-cyanides mit Aluminiumgries oder Devardascher Legierung gewonnen.

Beschreibung der Versuche.

I. Das Potential des Vorganges $\text{MnCy}_6''' + \oplus \rightleftharpoons \text{MnCy}_6''$.

Zur Darstellung des für die Messungen erforderlichen krystallisierten Kalium-mangan(II)-cyanides wurden 20 g Mangancarbonat mit wenig Wasser zu einem Brei angerieben und der Brei in einen Kolben gebracht, aus dem die Luft durch reinen Wasserstoff verdrängt war. Der Kolben wurde im Wasserbad auf 70° erwärmt, worauf man durch einen Tropftrichter eine heiße Cyankalium-Lösung (80 g reines Cyankalium in 160 ccm Wasser gelöst) langsam zutropfen ließ. Es entstand dabei eine gelbe Lösung, in der noch etwas Mangancarbonat suspendiert war. Nach 1/2-stdg. Digerieren bei 70–80° war der Bodenkörper bis auf einen geringen Rest verschwunden. Von diesem wurde in einer Wasserstoff-Atmosphäre abfiltriert und das Filtrat, ebenfalls unter völligem Luft-Ausschluß, zur Krystallisation gestellt. Schon nach wenigen Minuten begannen die blauen Krystalle von $\text{K}_4\text{MnCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sich auszuscheiden, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet wurden. Beim Trocknen verloren die Krystalle bereits einen Teil ihres Krystallwassers, wobei die Farbe von blauviolett in grau violett überging.

Bei der Darstellung des Kalium-mangan(III)-cyanides geht man am besten so vor, daß man das Kalium-mangan(II)-cyanid mit Luft oxydiert⁵⁾. 100 g Mangancarbonat werden mit Wasser zu einem Brei angerieben und

¹⁾ G. Grube, Ztschr. angew. Chem. **39**, 32 [1926]; Ztschr. Elektrochem. **32**, 561 [1926].

²⁾ Bellucci und Corelli, Ztschr. anorgan. Chem. **86**, 88 [1926].

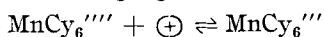
³⁾ Manchot, B. **59**, 2445 [1926].

⁴⁾ Manchot und Gall, B. **60**, 191 [1927].

⁵⁾ Julius Meyer, Ztschr. anorgan. Chem. **81**, 385 [1913].

eine Lösung von 400 g reinem Cyankalium in 800 ccm Wasser zugesetzt. Durch die breiige Masse wird unter Erwärmen ein lebhafter Luftstrom geleitet. Der Bodenkörper zeigt zunächst die dunkelblaue Färbung des zweiwertigen Salzes, die allmählich in rotbraun übergeht, während die ebenfalls rotbraun gefärbte Lösung Kalium-mangan(III)-cyanid enthält. Zur vollständigen Oxydation muß man mindestens 24 Stdn. durch die warme Lösung Luft leiten. Man filtriert dann die Lösung ab, aus der nach einiger Zeit reichliche Mengen der rotbraunen Nadeln des Kalium-mangan(III)-cyanides sich ausscheiden, die ebenfalls abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet werden.

Bei der Durchführung der Potentialmessungen kam es darauf an, in den gemessenen Lösungen neben dem insgesamt vorhandenen Mangan auch das Verhältnis der zweiwertigen zur dreiwertigen Stufe exakt zu bestimmen. Das Oxydationspotential des Vorganges:



liegt, wie weiter unten gezeigt wird, bei etwa $\varepsilon_h = -0.23$ Volt, jenes des Vorganges:



bei etwa $\varepsilon_h = +0.42$ Volt. Setzt man daher zu einer Kalium-mangan(II)-cyanid-Lösung Ferricyankalium, so verläuft der Vorgang $\text{MnCy}_6'''' + \text{FeCy}_6''' \rightarrow \text{MnCy}_6''' + \text{FeCy}_6''''$ quantitativ. Man kann also das Kalium-mangan(II)-cyanid exakt potentiometrisch mit Ferricyankalium titrieren, wobei der Potentialsprung von 0.6 Volt den Umschlagspunkt sehr genau zu bestimmen gestattet.

Das Kalium-mangan(II)-cyanid ist in wäßriger Lösung nur bei Gegenwart eines Überschusses von freiem Cyankalium beständig. In rein wäßriger Lösung zerfällt es allmählich unter Abscheidung des in Wasser schwer löslichen, grün gefärbten Salzes der Formel KMnCy_3 . Aus diesem Grunde mußten die Messungen in Cyankalium-Lösung ausgeführt und auch die Titrations mit Ferricyankalium bei Gegenwart von Cyankalium vorgenommen werden. Da das Ferricyankalium das Cyankalium in der Kälte nicht oder jedenfalls nur sehr langsam zu Cyanat oxydiert, so störte der Gehalt an freiem Cyanid die Titration nicht. Zur Titration wurde eine 0.05-molare Ferricyanid-Lösung verwendet.

Bei den Potentialmessungen wurde nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode unter Verwendung des Capillar-Elektrometers als Nullinstrument die EMK der Ketten:



bei 18° gemessen. In ihnen war die Kalomel-Normalelektrode, deren Potential gegen die Normal-Wasserstoffelektrode bei 18° zu $\varepsilon_h = +0.283$ Volt bestimmt wurde, der positive Pol. An den Elektroden aus platinisiertem Platin stellten sich die Potentiale nach kurzer Zeit ein, die Messungen wurden in einer Wasserstoff-Atmosphäre ausgeführt. Die Cyanid-Konzentration mußte bei den Messungen auf mindestens 1.5-n. gehalten werden, weil sonst das grüne, schwer lösliche KMnCy_3 aus den Lösungen ausfiel.

In den Tabellen 1 und 2 sind zwei Messungsreihen zusammengestellt, deren eine in 1.54-n., die zweite in 2.30-n. Cyankalium-Lösung ausgeführt wurde. In der letzten Spalte der Tabellen ist nach der Formel

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_h + 0.0002 \text{ T} \log \frac{\text{C}_{\text{MnCy}_6''''}}{\text{C}_{\text{MnCy}_6'''}}$$

das Normalpotential des Vorganges $\text{MnCy}_6''' + \oplus \rightleftharpoons \text{MnCy}_6''$ berechnet, dessen Wert in 1.54-n. Cyankalium-Lösung $\epsilon_h = -0.225 \pm 0.004$ Volt, in 2.3-n. Cyankalium-Lösung $\epsilon_h = -0.223 \pm 0.004$ Volt beträgt. Hiernach ist das Normalpotential, wie auch theoretisch zu erwarten war, von der Cyanid-Konzentration unabhängig. Bei der Berechnung der Normalpotentiale wurden die in der Kette auftretenden Flüssigkeitspotentiale nicht berücksichtigt, da aus besonderen Messungen hervorging, daß ihre Größe innerhalb der Messungsfehler lag. An Stelle der unbekannten Ionen-Konzentrationen wurden die Gesamt-Konzentrationen der beiden Oxydationsstufen bei der Berechnung in die Nernstsche Formel eingesetzt.

Tabelle 1.
Temp. 18°. 1.54-n. KCN.

Grammatome Mn i. L. insgesamt	Grammatome i. L.		Potential ϵ_h in Volt gemessen	$\epsilon_0 = \epsilon_h + 0.0002 T$ $\log \frac{c_{\text{Mn}}^{\text{II}}}{c_{\text{Mn}}^{\text{III}}}$ berechnet
	Mn II	Mn III		
0.0309	0.0215	0.00935	— 0.245	— 0.224
0.0307	0.0175	0.0132	— 0.232	— 0.225
0.0301	0.0137	0.0164	— 0.218	— 0.222
0.0304	0.0191	0.0113	— 0.242	— 0.229
0.0302	0.0101	0.0201	— 0.205	— 0.222
0.0309	0.0070	0.0239	— 0.194	— 0.226
0.0309	0.0036	0.0273	— 0.175	— 0.221
0.0304	0.0014	0.0290	— 0.152	— 0.228

Mittel: $\epsilon_0 = -0.225 \pm 0.004$ Volt.

Tabelle 2.
Temp. 18°. 2.30-n. KCN.

Grammatome Mn i. L. insgesamt	Grammatome i. L.		Potential ϵ_h in Volt gemessen	$\epsilon_0 = \epsilon_h + 0.0002 T$ $\log \frac{c_{\text{Mn}}^{\text{II}}}{c_{\text{Mn}}^{\text{III}}}$ berechnet
	Mn II	Mn III		
0.0304	0.0229	0.0075	— 0.249	— 0.220
0.0310	0.0203	0.0107	— 0.242	— 0.226
0.0305	0.0180	0.0125	— 0.236	— 0.227
0.0314	0.0146	0.0168	— 0.221	— 0.225
0.0299	0.0111	0.0188	— 0.209	— 0.222
0.0303	0.0076	0.0227	— 0.193	— 0.220
0.0303	0.0042	0.0261	— 0.176	— 0.222
0.0298	0.0020	0.0278	— 0.155	— 0.221

Mittel: $\epsilon_0 = -0.223 \pm 0.004$ Volt.

2. Das Kalium-mangan(I)-cyanid.

Um festzustellen, ob das Kalium-mangan(II)-cyanid sich elektrolytisch zu Kalium-mangan(I)-cyanid reduzieren läßt, wurde der Kathodenraum einer elektrolytischen Zelle mit 1.5-n. cyankalium-haltiger Kalium-mangan-

cyanid-Lösung mit einem Gesamt-mangangehalt von 0.015 Grammatomen i. L. gefüllt, in der das Mangan zum Teil zweiwertig und zum Teil dreiwertig vorhanden war. Der Anodenraum war mit 1.5-n. KCN-Lösung beschickt. Als Elektroden dienten glatte Platinbleche. Der Kathodenraum war durch eine Gummiplatte abgeschlossen und enthielt über der Lösung eine Wasserstoff-Atmosphäre. Die Kathoden-Lösung wurde lebhaft gerührt und durch Eiskühlung auf $1-2^{\circ}$ gehalten. Es wurde mit $D_K = 0.065$ Amp./cm² elektrolysiert, von Zeit zu Zeit der Strom abgestellt und jeweils 5 Min. nach Strom-Unterbrechung das Ruhe-Potential der Kathode gemessen. Die Ergebnisse waren folgende:

Zeit nach Versuchsbeginn in Min. . .	0	10	30	60	90	120
Ruhe-Potential der Kathode e_h in Volt	-0.153	-0.186	-0.203	-0.218	-0.232	-0.246
Zeit nach Versuchsbeginn in Min. . .	150	180	210	270	480	
Ruhe-Potential der Kathode e_h in Volt	-0.576	-0.711	-0.714	-0.718	-0.727	

Wie man sieht, durchläuft in den ersten 2 Stdn. das Ruhe-Potential der Kathode diejenigen Werte, die dem Vorgang $\text{MnCy}_6''' + \ominus \rightleftharpoons \text{MnCy}_6''''$ entsprechen, und das Potential verschiebt sich in dem Umfange, in dem das dreiwertige zum zweiwertigen Salz reduziert wird, nach unedleren Werten. Nach der 3. Stunde war die Lösung hellgelb geworden, ein Zeichen, daß das dreiwertige Mangan vollständig aus der Lösung verschwunden war, und das Potential hatte sich um mehr als 0.3 Volt sprunghaft nach der unedlen Seite verschoben. Gleichzeitig trat allmählich in der Kathoden-Lösung ein rein weiß gefärbter, feinkörniger Bodenkörper auf. Dieser Bodenkörper mußte das gesuchte Reduktionsprodukt des Kalium-mangan(II)-cyanides sein, das durch sein in dem vorstehenden Versuch gemessenes, stark unedles Oxydationspotential als eine höchst unbeständige Verbindung charakterisiert ist.

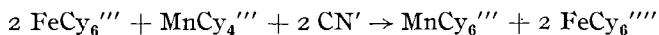
Die präparative Darstellung der Verbindung bereitet keine Schwierigkeit. Man reduziert in der vorher beschriebenen Zelle bei einem Volumen des Kathodenraumes von etwa 300 ccm unter Luft-Abschluß und Eiskühlung an einer Platin-Elektrode kathodisch eine gut gerührte, etwa 0.05-molare Lösung von Kalium-mangan(II)-cyanid mit $D_K = 0.065$ Amp./cm², wobei man, allerdings mit der sehr niederen Stromausbeute von etwa 15 %, leicht einige Gramm der Verbindung als rein weißen Bodenkörper in der Kathoden-Lösung erhält. Da das Präparat unter Zersetzung des Wassers und Aufnahme von Cyankalium auch bei niederer Temperatur freiwillig wieder in das Kalium-mangan(II)-cyanid übergeht, so konnten nur angenäherte Analysenwerte erhalten werden.

Zur Analyse ließ man den Bodenkörper kurz absetzen, goß die überstehende Lauge ab, saugte sehr rasch ab und wusch mit absol. Alkohol nach. Nach 1-stdg. Trocknen im Vakuum-Exsiccator wurde das Präparat, dessen Oberfläche durch Oxydation einen bläulichen Schimmer zeigte, sofort analysiert. Die Analyse von 3 Proben, die aus zu verschiedenen Zeiten hergestellten Präparaten stammten, ergab:

I: 43.35 % K	18.73 % Mn	38.00 % CN
II: 43.27 % „	18.87 % „	38.22 % „
III: 43.10 % „	18.25 % „	38.41 % „
Ber. für K_3MnCy_4 : 42.46 % „	19.88 % „	37.66 % „

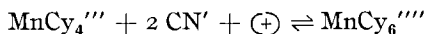
In Anbetracht der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung stimmen die Analysen befriedigend auf das Kalium-mangan(I)-cyanid der Formel K_3MnCy_4 . Daß die Präparate 1-1.5 % Mangan weniger und etwas mehr Kalium und

Cyan enthielten, als der theoretischen Formel entspricht, ist darauf zurückzuführen, daß das Salz beim Auswaschen und Trocknen mit dem freien Cyanid und Wasser unter Wasserstoff-Entwicklung sich oberflächlich zu Kalium-mangan(II)-cyanid oxydiert hat. Daß hierauf die Analysen-Fehler beruhen, lehrte auch die Ermittlung der Oxydationsstufe des Salzes. Es wurde eine Probe des trockenen Präparates in 1.5-n. Cyankalium-Lösung suspendiert und in der Kälte mit einem Überschuß von alkalischer 0.1-molarer Kaliumferricyanid-Lösung versetzt. Dabei ging das einwertige Salz unter Bildung von Kalium-mangan(III)-cyanid in Lösung. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, 1 Stde. Luft hindurchgeleitet, um die freie Blausäure zu entfernen, und dann mit 0.1-n. Permanganat das gebildete Ferrocyanid titriert. Nach dem Reaktionsschema:



braucht 1 Mol. K_3MnCy_4 zur Oxydation zu K_3MnCy_6 2 Mole K_3FeCy_6 , während die Oxydation von 1 Mol. K_4MnCy_6 nur 1 Mol. K_3FeCy_6 erfordert. Demgemäß sollte im ersteren Falle zur Titration des gebildeten Ferrocyanides die doppelte Menge Permanganat gebraucht werden. Bei einem Versuch ergab die gravimetrische Bestimmung einen Mangan-Gehalt der mit Ferricyanid oxydierten Probe von 0.040 g Mn. Zur Titration des bei der Reaktion gebildeten Ferrocyanides wurden 13.1 ccm 0.1-n. Permanganat verbraucht. Hätten die 0.040 g Mn als einwertiges Salz vorgelegen, so wären 14.56 ccm, hätten sie als zweiwertiges Salz vorgelegen, so wären 7.28 ccm 0.1-n. Permanganat verbraucht, d. h. in dem untersuchten Präparat waren 90% des Mangans in einwertiger Form vorhanden. Hiermit ist auch bewiesen, daß die Verbindung K_3MnCy_4 ein Salz des einwertigen Mangans ist.

Es war zunächst beabsichtigt, um das Reduktionsvermögen des Kalium-mangan(I)-cyanides quantitativ zu bestimmen, das Potential des Vorganges:



in seiner Abhängigkeit von der Konzentration der beiden Oxydationsstufen und des freien Cyanids zu bestimmen. Da das Kalium-mangan(II)-cyanid in Lösung nur bei Gegenwart freien Kaliumcyanides unzersetzt haltbar ist, so wurde versucht, das Oxydationspotential des Kalium-mangan(I)-cyanides in 1.5-n. Cyankalium-Lösung zu messen. Hierbei zeigte sich, daß die Löslichkeit des einwertigen Salzes in Cyankalium-Lösung so gering ist, daß es nicht mehr quantitativ bestimmt werden kann. Es konnten deshalb nur einige qualitative Messungen ausgeführt werden, für die die Meßflüssigkeit in folgender Weise hergestellt wurde: Das wie oben frisch bereitete, weiße Kalium-mangan(I)-cyanid ließ man in der elektrolytischen Zelle absitzen, saugte die überstehende Flüssigkeit ab und ersetzte sie durch eine 1.54-n. Cyankalium-Lösung. Lösung nebst Bodenkörper wurden dann in eine Vorratsflasche gedrückt und dort unter Wasserstoff aufbewahrt, ebenso, wie alle anderen Manipulationen in einer Wasserstoff-Atmosphäre vorgenommen wurden. Nachdem in der Vorratsflasche sich der Bodenkörper abgesetzt hatte, wurden die klaren Lösungen in die mit Wasserstoff gefüllten Meßzellen gedrückt, in denen nebeneinander zwei platierte Platin-Elektroden hingen, deren Potential gemessen wurde. Da das in der Vorratsflasche immer als Bodenkörper vorhandene Kalium-mangan(I)-cyanid langsam sich unter Wasserstoff-Entwicklung oxydiert, so wiesen die Meßlösungen neben der

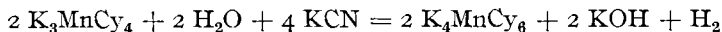
Sättigungs-Konzentration des einwertigen Salzes einen nicht bestimmten, geringen Gehalt des zweiwertigen Salzes auf. Drei nacheinander entnommene Proben der Lösung zeigten bei 18° an den beiden Elektroden folgende ε_h -Werte des Potentials in Volt:

Lösung Nr.:	I	II	III
Elektrode I:	—0.739	—0.731	—0.725
Elektrode II:	—0.728	—0.734	—0.738

Nach den Messungen waren die Meßelektroden mit feinen Wasserstoff-Bläschen bedeckt, ein Beweis dafür, daß das Kalium-mangan(I)-cyanid auch in hoch verdünnter Lösung das Wasser zersetzt. Daß das so sein muß, lehrt ein Vergleich der gemessenen Potentiale, die zwischen $\varepsilon_h = -0.725$ bis -0.739 Volt lagen, mit dem des Wasserstoffs in einer Kaliumcyanid-Lösung derselben Normalität. In einer frisch hergestellten 1.5-n. KCN-Lösung ergab die Messung des Potentiales einer Wasserstoff-Elektrode den Wert $\varepsilon_h = -0.645$ Volt. Denkt man sich folgende Kette aufgebaut:

$\text{Pt}_{1/2}/\text{H}_2$ in 1.5-n. KCN/1.5-n. KCN ges. an $\text{K}_3\text{MnCy}_4/\text{Pt}_{\text{pt}}$,

so wäre in dieser Kette die Wasserstoff-Elektrode der positive Pol, und nach der Größe der Einzelpotentiale betrüge die EMK etwa 0.09 Volt. Die EMK der Kette kommt dadurch zustande, daß der negativen Elektrode durch das Kalium-mangan(I)-cyanid infolge der Reaktion:



ein höherer Wasserstoffdruck erteilt wird, als der durch den Wasserstoff von Atmosphärendruck betätigten Wasserstoff-Elektrode. Bezeichnet man die Wasserstoffdrucke an den beiden Elektroden mit p_1 und p_2 , so ist die EMK der Kette bei Zimmer-Temperatur gegeben durch den Ausdruck:

$$\text{EMK} = 0.029 \log \frac{p_1}{p_2}$$

d. h. einer EMK von ca. 0.09 Volt entspricht ein Wasserstoffdruck von etwa 1000 Atmosphären an der in die Kalium-mangan(I)-cyanid-Lösung tauchenden Platin-Elektrode. Es wird also auch durch die Potentialmessungen das Kalium-mangan(I)-cyanid als ein bei Gegenwart von Cyankalium und Wasser höchst zersetzliches Salz charakterisiert.

403. Fritz Mayer und Philipp Müller: Über eine Synthese von α -Indanonen¹⁾.

(Eingegangen am 8. Oktober 1927.)

Intramolekulare Ringschlüsse fettaromatischer Verbindungen unter Austritt von Chlorwasserstoff sind vielfach beschrieben, so z. B. vom Chlorid der Hydro-zimtsäure zum α -Hydrindon oder vom Chlorid der γ -Phenyl-*n*-buttersäure zum α -Tetralon. Wahrscheinlich für den Verlauf dieser Reaktion²⁾

¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. Anmeld. I. 27667 IV/12 o der I.-G. Farbenindustrie A.-G. in Frankfurt a. M.

²⁾ vergl. hierzu H. Wieland, B. 55, 2246 [1922].