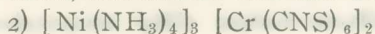
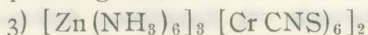


prepared  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]''\text{SO}_4''$  was added in a solution containing a small excess of ammonia, in order to have always an excess of the reagen. A precipitate was formed having a light blue colour. From this precipitate were formed within 12 days crystals of dark violet colour, which after separating them, washing, drying E.T.C. and analysing, proved correspond to the following formula:

These crystals have a violet colour. They are of the triangular system. They are insoluble in water, alcohol and ether. They are soluble in conc. acids, dissociated into the corresponding salts.



Are prepared in the same way as the above (1), by adding in an excess of solution of  $(\text{NH}_4)'''[\text{Cr}(\text{CNS})_6]'''$  a solution of an ammonia complex of nickel salt. Crystals of violet colour are formed, insoluble in water, alcohol and ether. They are dissolved in conc. acids and are dissociated to the corresponding salts.



They are prepared in the same way as the above (1) and (2), by adding in an excess of solution of  $(\text{NH}_4)'''[\text{Cr}(\text{CNS})_6]'''$  a solution of an ammonia complex of zinc salt. Crystals of red violet colour are formed. There are insoluble in water, alcohol and ether. They are soluble in conc. acids, dissociated to the corresponding salts.

#### Remarks

As reagens were repeatedly used solutions of  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$  or  $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$  indifferently.

**ΧΗΜΕΙΑ.**— Συμβολή εις την μελέτην του μαγγανικού οξέος, υπό Κ. Ι. Ἀσκητοπούλου, Α. Γ. Γαληνοῦ καὶ Ι. Κ. Κοντογιαννάκου\*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κωνστ. Βέη.

*Θεωρητικὸν μέρος.*— Τὸ ἐλεύθερον μαγγανικὸν ὄξύ,  $\text{H}_2\text{MnO}_4$ , καὶ ὁ ἀνυδρίτης αὐτοῦ, τὸ τριοξειδίου τοῦ μαγγανίου,  $\text{MnO}_3$ , προερχόμενα ἐκ τῆς ἐξασθενοῦς βαθμίδος σθένους τοῦ μαγγανίου, δὲν εἶναι γνωστά<sup>1,2,3</sup>. Τοῦναντίον τὰ μαγγανικά ἄλατα ἔχουν ἀπομονωθῆ καὶ μελετηθῆ.

Κατὰ τὴν ὀξύνισιν τῶν μαγγανικῶν ἀλάτων τῶν ἀλκαλίων σχηματίζεται ἐνδιαμέσως τὸ ἐλεύθερον ὄξύ, τοῦτο ὅμως ὀξειδοῖ ἐν τῷ ὀξίνῳ ὕδατικῷ διαλύματι τὰ πράσινα μαγγανικά ἀνιόντα πρὸς ἰώδη ὑπερμαγγανικά, μεταπίπτον εἰς τὴν τετρα-

\* C. I. ASKITOPOULOS, A. G. GALINOS und I. K. KONTOYIANNAKOS, Beitrag zur Kenntnis der freien Mangansäure.

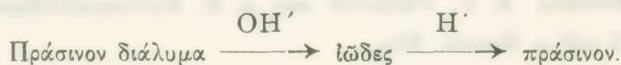
σθενή βαθμίδα του σθένους και αποβαλλόμενον υπό την μορφήν του μαγγανιώδους οξέος κατά την εξίσωσιν:



Είς την παρούσαν ἐργασίαν ἐπεχειρήθη ἡ ἀπομόνωσις τοῦ μαγγανικοῦ ὀξέος διὰ σταθεροποιήσεως αὐτοῦ διὰ μορίων αἰθέρος, ὡς τοῦτο ἐπετεύχθη ὑφ' ἡμῶν εἰς σειρὰν ὄλην συμπλόκων ἀλογονοξέων τῶν μετάλλων (4, 5, 6, 7, 8).

*Πειραματικὸν μέρος.* — Ἐντὸς καταλλήλου φιάλης μετ' ἐσμυρισμένου πώματος, φέροντος μηχανικὸν ἀναδευτήρα, προσετέθησαν ἄνυδρος αἰθέρ κεκορεσμένος διὰ ξηροῦ ὑδροχλωρίου καὶ εἷτα κρύσταλλοι ὑπερμαγγανικοῦ καλίου. Κατὰ τὴν ἐπίσταξιν σταγόνος ὕδατος εἰς τὸ ὑγρὸν παρετηρεῖτο ἀναβρασμός, ὅστις κατέπαυε μετὰ τινα χρόνον, ἐπανερχόμενος μεθ' ἐκάστην προσθήκην σταγόνος ὕδατος. Ἡ ἀντίδρασις τοῦ ἀναβρασμοῦ συνωδεύετο ὑπὸ μεταβολῆς τοῦ χρώματος τῆς αἰθερικῆς στιβάδος ἐκ τοῦ ἀχρούου εἰς τὸ πράσινον, μεταβολῆς δηλωτικῆς τῆς ἐμφανίσεως ἀνιόντων τοῦ μαγγανικοῦ ὀξέος, ὑπὸ ἀποβολῆς εἰς ἀδιάλυτον κατάστασιν λευκῶν κρυστάλλων χλωριούχου καλίου, ἄλατος ἀδιαλύτου εἰς τὸν αἰθέρα, καὶ ὑπὸ τῆς ἐκλύσεως στοιχειακοῦ χλωρίου, εὐκόλως ἀναγνωριζομένου διὰ χάρτου ἰωδιούχου καλίου - ἀμύλου, προερχομένου ἐκ τῆς ὀξειδώσεως τοῦ ὑδροχλωρίου ὑπὸ τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ ἀνιόντος. Ἐφ' ὅσον συνεχισθῆ ἡ προσθήκη ὕδατος κατ' ἀραιὰς σταγόνας, ἀποχρωματίζεται ἡ αἰθερική στιβάς καὶ ἀποβάλλεται βαθμηδὸν εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου καστανόχρου ἴζημα ἐξ ἐνύδρου διοξειδίου τοῦ μαγγανίου.

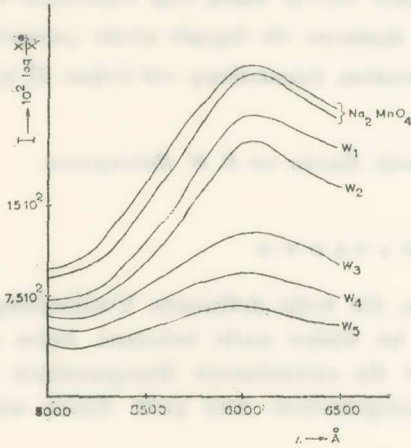
Ἡ πρασίνη αἰθερική στιβάς δεικνύει ἰσχυρὸν ὀξειδωτικὸν χαρακτηρὰ καὶ διὰ προσθήκης ἀλκοολικοῦ διαλύματος καυστικοῦ καλίου μετατρέπεται εἰς ἰώδη, διὰ τὴν μεταπέση πάλιν εἰς πρασίνην κατὰ τὴν προσθήκην αἰθερικοῦ διαλύματος ὑδροχλωρίου, κατὰ τὸ σχῆμα:



Εἰς τὴν πρασίνην αἰθερικήν στιβάδα ἀνιχνεύονται εὐκόλως ἰόντα ὑδρογόνου, χλωρίου καὶ μαγγανίου, οὐχὶ ὅμως καὶ ἰόντα καλίου. Διὰ ψύξεως αὐτῆς εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ὑγροῦ ἀέρος πηγνύται τὸ ὅλον πρὸς ἐνιαίαν κρυσταλλικήν μάζαν, ἐνῶ δι' ἐξατμίσεως τοῦ αἰθέρος καταλείπεται διοξείδιον τοῦ μαγγανίου.

Πρὸς ἀπόδειξιν τῆς σταθεροποιήσεως τοῦ ἐλευθέρου μαγγανικοῦ ὀξέος ἐν τῷ αἰθερικῷ διαλύματι παρεσκευάσθησαν ἀφ' ἐνὸς μὲν διάλυμα μαγγανικοῦ νατρίου ἐντὸς διαλύματος καυστικοῦ νατρίου καὶ ἐμετρήθη ἡ καμπύλη ἀπορροφῆσεως τοῦ διαλύματος τούτου ἐν ἀντισταθμίσει πρὸς διάλυμα καυστικοῦ νατρίου τῆς αὐτῆς συγκεντρώσεως, ἣτις παρουσίασε μέγιστον ἀπορροφῆσεως εἰς τὴν περιοχὴν 6100 Å καὶ

ελάχιστον εις 5100 Å, αφ' ετέρου δε έμετρήθη ή καμπύλη απορροφήσεως τής αιθερικής πρασίνης στιβάδος εν αντισταθμίσει προς αιθερικόν διάλυμα ξηρού υδροχλωρίου τής αυτης συγκεντρώσεως, ήτις παρουσίασεν επίσης μέγιστον απορροφήσεως εις την περιοχην 6000 Å και ελάχιστον εις 5120 Å (πρβλ. σχεδ. 1). Αί μετρήσεις εγένοντο διά φασματοφωτομέτρου συστήματος Hilger, τύπου Unispec.



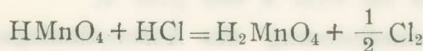
Σχεδ. 1.

- Χρόνος λήψεως καμπυλών W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub> 10 πρώτα λεπτά.
  - Αί μετρήσεις εγένοντο εκ του μεγίστου προς το ελάχιστον.
  - Χρόνος λήψεως καμπυλών W<sub>3</sub>, W<sub>4</sub>, W<sub>5</sub> 1/2 ώρα.
  - Αί μετρήσεις εγένοντο εκ του ελαχίστου προς το μέγιστον.
- Συγκεντρ. W<sub>1</sub> > W<sub>2</sub> > W<sub>3</sub> > W<sub>4</sub> > W<sub>5</sub>.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Εκ τής συσχετίσεως τών πειραματικών δεδομένων α) ότι εντός τής αιθερικής στιβάδος δέν ανιχνεύονται κατιόντα καλίου, β) εκ τής συμφωνίας του φάσματος απορροφήσεως τής πρασίνης αιθερικής στιβάδος προς το φάσμα του μαγγανικού νατρίου και γ) εκ διαφόρων αντιδράσεων οξειδώσεως υπό τής πρασίνης στιβάδος, δύναται μετά βεβαιότητας να υποστηριχθῆ, ότι εντός τής αιθερικής ταύτης στιβάδος απαντᾶ το άγνωστον μέχρι τουδε ελεύθερον μαγγανικόν οξύ υπό σταθεροποιημένην μορφήν.

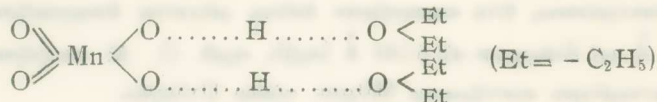
Η παραγωγή του μαγγανικού οξέος εν τῇ αιθερικῇ στιβάδι οφείλεται προφανώς εις την υπό του υπερμαγγανικού οξέος οξειδωσιν του υδροχλωρίου προς ελεύθερον χλώριον, κατά την εξίσωσιν :



ή αντίδρασις δε αύτη διενεργείται μόνον κατά την προσθήκην σταγόνας ύδατος.

Εκ τών ανωτέρω δεδομένων προκύπτει άβιάστως ή σταθεροποίησις του ελευθέρου μαγγανικού οξέος υπό την μορφήν αλατοειδών ενώσεων αυτού μετά του αιθέ-

ρος, συντελουμένη διὰ τῆς δημιουργίας γεφυρῶν δι' ὑδρογόνου μεταξὺ τοῦ μαγγανικοῦ ἰόντος καὶ μορίων αἰθέρος, κατὰ τὸ σχῆμα :



Παρομοίαι σταθεροποιήσεις ὑπὸ τὴν μορφήν ταύτην σειρᾶς ὄλης συμπλόκων ἀλογονοξέων διαφόρων μετάλλων, διατηρούντων ἀμείωτον τὸν ἰσχυρὸν αὐτῶν χαρακτήρα ὡς πρωτονικῶν ὀξέων, περιεγράφη εἰς προηγουμένης ἀνακοινώσεως τοῦ ἐτέρου ἐξ ἡμῶν (Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθ. 9, 10).

(Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου τῆς Γενικῆς Πειραματικῆς Χημείας τοῦ Ε. Μ. Πολυτεχνείου).

#### ZUSAMMENFASSUNG

In Gegensatz zu den Manganaten, die wohl definierte Verbindungen sind, die freie Mangansäure,  $\text{H}_2\text{MnO}_4$ , ist bisher nicht bekannt. Beim Ansäuern von Manganatlösungen oxydiert die entstehende Mangansäure das grüne Manganation zu violetterm Permanganation und geht dabei selbst in die Manganigesäure über.

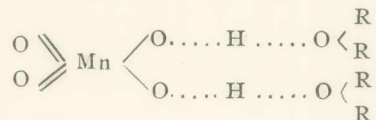
In der vorliegenden Arbeit gelang uns die freie Mangansäure in ätherischer Lösung nachzuweisen.

Setzt man Kaliumpermanganatkristallen zu einer Lösung von trockenem Chlorwasserstoff in wasserfreiem Äther unter gleichzeitigem Umrühren, so beobachtet man nach dem Zusatz eines Tropfen Wassers die Entwicklung von elementarem Chlor, das sich durch Kaliumjodid-Stärke Papier leicht nachweisen lässt, und die Entstehung einer grünen Farbe in der ätherischen Lösung. Die grüne Farbe stärkt sich nach jedem Zusatz von Wassertropfen. In der grünen Lösung lassen sich leicht Ionen von Wasserstoff, Chlor und Mangan, dagegen keine Kaliumionen, nachweisen. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt Mangandioxyd zurück.

Die Kompensationskurven des Absorptionsspektrums der grünen ätherischen Lösungen verschiedener Konzentrationen und diejenigen von alkalischen Lösungen von Natriummanganat weisen dieselben Maxima und Minima auf, und zwar bei  $6100 \text{ \AA}$  und  $5100 \text{ \AA}$ .

Aus der Übereinstimmung des Absorptionsspektrums der grünen Lösungen mit dem des bekannten Natriummanganats und aus demselben oxydierenden Verhalten beider Lösungen, kann man auf die Existenz der freien Mangansäure in der ätherischen Lösungen schliessen. Die Stabilität der freien Mangansäure in Anwesenheit von Äther kann man dadurch

erklären, dass sich zwischen den Sauerstoffatomen des Manganions und denen der Äthermoleküle Wasserstoffbrücken bilden, nach dem Schema:



Eine entsprechende Stabilisierung von freien komplexen Metallhalogenwasserstoffsäuren durch Bildung von salzähnlichen Ätheraten ist in mehreren Fällen von uns beobachtet und beschrieben worden.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Nationalen Techn. Hochschule, Athen).

- 1) B. FRANKE, J. Prakt. Chem. 1887, 2-36.
- 2) THORPE, HAMPLY. J. Chem. Soc. 1888, 53-175.
- 3) F. P. LANKSHEAR, Z. Anorg. Chem. 1913, 82-97.
- 4) E. WIBERG, M. SCHMIDT, A. G. GALINOS, Zeitschrift f. Ang. Chemie 66, 1954, 443.
- 5) E. WIBERG, M. SCHMIDT, A. G. GALINOS, Zeitschrift f. Ang. Chemie 66, 1954, 444.
- 6) A. G. GALINOS, Zeitschrift f. Ang. Chemie. 69, 1957, 507.
- 7) A. G. GALINOS, I. M. TSANGARIS, Zeitschr. f. Ang. Chemie 70, 1958, 24.
- 8) A. G. GALINOS, I. K. ΚΟΝΤΟΓΙΑΝΝΑΚΟΣ, Zeitschr. f. Ang. Chem. 70, 1958, 51.
- 9) Κ. Ι. ΑΣΚΗΤΟΠΟΥΛΟΣ, Α. Γ. ΓΑΛΗΝΟΣ, Ι. Μ. ΤΣΑΓΚΑΡΗΣ, Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθηνῶν 32, 1957, 388-393.
- 10) Α. Γ. ΓΑΛΗΝΟΣ, Ι. Κ. ΚΟΝΤΟΓΙΑΝΝΑΚΟΣ, Χημ. Χρονικά, Τόμ. 23, 1958, Α. 267-268.