

Über Manganoxyde. II¹⁾

Zur Kenntnis des Mangan(VII)-oxyds

VON OSKAR GLEMSER und HANS SCHRÖDER

(Mit 5 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Die Darstellung von Mangan(VII)-oxyd aus Kaliumpermanganat und konz. Schwefelsäure wird beschrieben, Mangan(VII)-oxyd ist eine in der Aufsicht grüne, in der Durchsicht rote, ölige Flüssigkeit vom Smp. $5,9^\circ$ und dem Zersetzungspunkt $\sim 55^\circ$. $D_4^{20} = 2,396$; elektr. Leitfähigkeit $\kappa < 4 \cdot 10^{-9} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20^\circ} = 3,28$.

Bei der langsamen Zersetzung von Mn_2O_7 bildet sich $\gamma\text{-MnO}_2$, beim explosionsartigen Zerfall entsteht $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (und geringe Mengen von Mn_3O_4). Zerfallsenthalpie nach $\text{Mn}_2\text{O}_7 = \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3 + 2 \text{O}_2$, $\Delta H = -55,3 \pm 0,5 \text{ kcal}$. Bildungsenthalpie nach $2 \text{Mn} + 5/2 \text{O}_2 = \text{Mn}_2\text{O}_7$, $\Delta H = -177,4 \pm 1,6 \text{ kcal}$.

Mn_2O_7 ist eine außerordentlich gefährliche Substanz. Die Schlagempfindlichkeit entspricht der des Knallquecksilbers; seine Detonationsgeschwindigkeit beträgt 400 m/Sek.

Mit der Untersuchung von Mangan(VII)-oxyd haben sich bis jetzt nur wenige Forscher befaßt, offenbar wohl deshalb, weil die Verbindung leicht explosionsartig zerfällt. Infolgedessen sind über die Eigenschaften spärliche und widersprechende Angaben in der Literatur zu finden.

Aus Kaliumpermanganat und konzentrierter Schwefelsäure stellte ASCHOFF²⁾ erstmalig Mangan(VII)-oxyd dar. Er beschreibt das Oxyd als ölige, dunkelrotbraune Flüssigkeit, die bei -20° noch nicht fest wird. An feuchter Luft entstehen violette Nebel; Wasser gibt Übermangansäure. Auf dem Wasserbad läßt sich die Verbindung bis etwa 65° erhitzen; bei höherer Temperatur erfolgt heftige Explosion. Explosionsartige Zersetzung tritt auch ein beim Zufügen von z. B. Schwefel, Phosphor, Alkohol, Äther und feinzerteilten Stoffen, wie Silberoxyd, Braunstein u. a. TERREIL³⁾ bestätigte diese Angaben. Er konnte die Substanz lange unzersetzt aufbewahren, wenn sie vor Staub und Feuchtigkeit geschützt wurde. FRANKE⁴⁾ versuchte, das aus Kaliumpermanganat und konzentrierter Schwefelsäure entstandene Öl durch Destillation vom Reaktionsgemisch

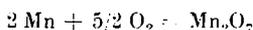
¹⁾ I. Mitteilung: O. GLEMSER, Über eine neue Modifikation des Mangandioxyds, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1879 (1939).

²⁾ H. ASCHOFF, Diss. Göttingen 1861.

³⁾ A. TERREIL, Bull. Soc. chim. France **1862**, 40; Jahresber. **1867**, 157.

⁴⁾ B. FRANKE, J. prakt. Chem. (2) **36**, 31, 166 (1887).

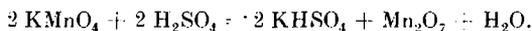
zu trennen. Dies gelang ihm aber nicht, denn er isolierte die dabei auftretenden violetten Nebel und formulierte sie als MnO_3 . Seine Ansicht, die auch von THORPE und HAMBLY⁵⁾ vertreten wurde, widerlegte LANKSHEAR⁶⁾, der unter Ausschluß von Feuchtigkeit im Vakuum destillierte. Es entstand ein farbloses Gas, das in einer gekühlten Vorlage in Form grüner Kristalle abgeschieden wurde. Die roten Nebel, die nur bei Anwesenheit von Wasserdampf entstehen, erkannte er als wasserhaltige Übermangansäure. LOVEN⁷⁾ gibt eine brauchbare Vorschrift zur Darstellung und den ziemlich richtigen Dichtewert von 2,4 an. Man findet bei ihm auch die Bestimmung der Wärmetönung der Reaktion $Mn_2O_7 + aq \rightarrow 2 HMnO_4 + aq$ (siehe w. unten). In neuerer Zeit beschäftigen sich SIMON und FEHER⁸⁾ mit dem isobaren Abbau von Mn_2O_7 . Als Reaktionsprodukt resultierte MnO_2 ; Zwischenoxyde wurden nicht beobachtet. Schon oberhalb von 10° tritt im Vakuum bei der reinen Verbindung detonationsartige Zersetzung ein. Aus thermodynamischen Überlegungen berechnen die Autoren die Bildungsenthalpie nach



zu $\Delta H_p = -169,65$ kcal. Nach der NERNSTschen Näherungsgleichung besitzt das Oxyd bei 20° einen Zersetzungsdruck von 10^{50} Torr. Die Zersetzung des Mn_2O_7 muß also bei dieser Temperatur eingefroren sein.

I. Darstellung von Mangan(VII)-oxyd

Nach vergeblichen Versuchen, aus dem Reaktionsgemisch von Kaliumpermanganat mit konzentrierter Schwefelsäure durch Destillation bei Normaldruck unter Feuchtigkeitsausschluß, bzw. im Vakuum, in genügender Menge und Reinheit Mn_2O_7 zu gewinnen, bedienten wir uns der Methode von LOVEN⁷⁾ und von SIMON und FEHER⁸⁾. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Als Nebenprodukt entsteht viel MnO_2 , das die überschüssige Schwefelsäure bindet und aus dem sich Mn_2O_7 leicht herauspräparieren läßt. Die im folgenden beschriebene Methode hat sich gut bewährt.

Arbeitsvorschrift

In einen mit Chromschwefelsäure gereinigten, trockenen Porzellanmörser gibt man 15 ml konzentrierte Schwefelsäure ($d = 1,84$) und trägt dann während 10–15 Minuten vorsichtig und in kleinen Portionen 23 g Kaliumpermanganat unter dauerndem Umrühren mit dem Pistill in die Säure ein. Für einen guten Verlauf der Reaktion ist folgendes unbe-

⁵⁾ T. E. THORPE u. F. J. HAMBLY, J. chem. Soc. [London] **53**, 175 (1888).

⁶⁾ F. R. LANKSHEAR, Z. anorg. allg. Chem. **82**, 97 (1913).

⁷⁾ J. M. LOVEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, Ref. 620 (1892).

⁸⁾ A. SIMON u. F. FEHER, Z. Elektrochem. **38**, 137 (1932).

dingt zu beachten: Es dürfen nur reinste, von Staub oder organischer Substanz freie KMnO_4 -Kristalle (am besten Merck p. a.; Kristalle nicht pulverisieren!) verwendet werden. Das breiige Reaktionsgemisch läßt man an einem trockenen und vor Staub geschützten Ort über Nacht stehen. Inzwischen hat sich ein fester Braunsteinschwamm gebildet, aus dem man das Mn_2O_7 ganz sacht herausknetet. Ausbeute etwa 60%.

Mangan(VII)-oxyd ist ein in der Aufsicht grün metallisch glänzendes, in der Durchsicht dunkelrotes Öl von eigenartigem Geruch.

Um die Reaktion sicher zu beherrschen, haben wir den Temperaturanstieg während des Eintragens von KMnO_4 in die konzentrierte Schwefelsäure kontrolliert. Insgesamt hatte sich die Temperatur von 20° bei Beginn des Versuchs auf 35° nach Zugabe der gesamten Menge an KMnO_4 erhöht. Die Schwefelsäure braucht also nicht gekühlt zu werden. Auch ist es nicht nötig, das fertige Reaktionsgemisch in einen Exsikkator über CaCl_2 zu bringen. Bei Explosionen, die öfters ohne sichtbare Ursache auftreten, ist der unter einer Glasscheibe stehende Mörser weniger gefährlich als ein Exsikkator.

Beim Arbeiten mit Mangan(VII)-oxyd muß man größte Vorsicht walten lassen! Wir haben uns bei der Mehrzahl der nachstehend aufgeführten Versuche durch eine große, bis auf die Schultern gehende Asbesthaube, die mit Augengläsern versehen war, geschützt. Außerdem haben wir dicke Lederhandschuhe getragen und wenn möglich eine Schutzwand aus feinmaschigem Draht benützt. Man hat stets sorgfältig darauf zu achten, daß kein Staub oder Schmutz mit der Substanz in Berührung kommt.

Analytische Untersuchung

a) Qualitative Untersuchung auf K^+ - und SO_4^{2-} -Ionen

Etwa 3 g Mn_2O_7 werden in 500 ml Wasser gegossen und die violettrote Lösung der Permangansäure unter Zusatz von Alkohol und Salzsäure auf dem Wasserbad eingedampft. In der reduzierten, stark konzentrierten Lösung konnte mit BaCl_2 kein SO_4^{2-} und spektroskopisch kein Kalium nachgewiesen werden.

b) Quantitative Analyse

Etwa 100 mg Mn_2O_7 werden in 50 ml heiße, mit H_2SO_4 angesäuerte n/10 Oxalsäure eingetragen. Die überschüssige, nicht verbrauchte Oxalsäure wird mit n/10 Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert, das Gesamtangan gravimetrisch als $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt.

Einwaage:	109,8 mg;	82,1 mg;	84,0 mg;	74,7 mg;	87,2 mg;	85,9 mg	Mn_2O_7
gef. O %	50,7	50,4	50,4	50,5	50,9	50,3	
Mn %	49,2	48,9	50,0	49,5	49,3	49,0	
Berechnet:	O = 50,5%		Gefunden: O = 50,5% (Mittelwert)				
	Mn = 49,5%		Mn = 49,3% (Mittelwert).				

c) Haltbarkeit

Mn_2O_7 bildet mit der Luftfeuchtigkeit rote Nebel von Übermangansäure, die sich weiter zu MnO_2 zersetzen. Im offenen Gefäß stehen gelassen, brauchen 2 g Mn_2O_7 etwa 3–5 Tage bis zum quantitativen Zerfall, wobei neben Sauerstoff auch Ozon entweicht. Analytisch besteht der Rückstand aus MnO_2 (Analyseergebnisse z. B. $MnO_{1,96}$; $MnO_{1,95}$; $MnO_{1,96}$). Röntgenographisch erwies sich der Rückstand als γ - MnO_2 ¹⁾.

Im gut verschlossenen Gefäß unter Fernhalten von Feuchtigkeit ist Mn_2O_7 besser haltbar; lange haltbar ist es unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei niedriger Temperatur z. B. bei -10° .

II. Eigenschaften von Mangan(VII)-oxyd

1. Schmelzpunkt

In einem kleinen, schmalen becherartigen Gefäß, in dem sich ein geeichtes Thermometer befindet, werden etwa 4 g Mn_2O_7 mit fester Kohlensäure zu einer kristallinen Masse verfestigt. Dann nimmt man die Kohlensäure weg und verfolgt die Temperaturerhöhung

in Abhängigkeit von der Zeit. Bei $+5,9^\circ$ bleibt die Temperatur längere Zeit, infolge des Schmelzens von Mn_2O_7 , konstant, wie aus Abb. 1 hervorgeht. Es wurden 6 Bestimmungen durchgeführt, die alle zum gleichen Resultat führten.

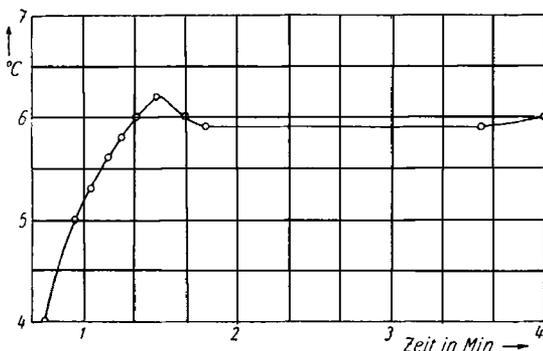


Abb. 1. Schmelzpunktskurve

2. Zersetzungspunkt

In derselben Apparatur wie bei der Bestimmung des Schmelzpunkts erhitzt man etwa 2 g Mn_2O_7 in einem Phosphorsäurebad derart, das sich das Oxyd pro Minute um etwa 1° erwärmt. Bei etwa 55° tritt unter Selbsterwärmung Zersetzung der Substanz ein, die nicht mehr aufzuhalten ist. Die Temperatur steigt immer schneller an und bei $\sim 90^\circ$ erfolgt Detonation unter heller Lichterscheinung und Zertrümmerung der Apparatur. Die Ablesungen wurden hinter einer Schutzwand mit dem Kathetometer vorgenommen. In Abb. 2 ist das Versuchsergebnis eingezeichnet.

Der Zersetzungspunkt von 55° ist durch die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung mit bedingt. Seine Kenntnis ist von Vorteil beim

Arbeiten mit Mn_2O_7 : man wird sich tunlichst davor hüten, die gefährliche Verbindung bis auf 55° zu erhitzen. Es ist noch zu beachten, daß im Vakuum die Zersetzung schon bei 10° erfolgt.

3. Dichte

Die Dichte wurde pyknometrisch gemessen. Große Schwierigkeiten bereitete das Füllen des Pyknometers, da Mn_2O_7 fast lichtundurchlässig ist. Durch eine Pipette, die unten zu einer dünnen Röhre ausgezogen war und die auf den Boden des Pyknometers reichte, ließ man vorsichtig Mn_2O_7 zulaufen, bis es an der Öffnung der Pyknometerkapillare zu sehen war. Dann wurde die Pipettenröhre langsam herausgezogen, wobei durch vorsichtiges Zulaufen von Mn_2O_7 der obere Flüssigkeitsstand gehalten wurde.

Das Pyknometer faßte 2,0260 g H_2O von 20° .

Das Pyknometer faßte 4,8629; 4,8627; 4,8631 g Mn_2O_7 von 20° , im Mittel: 4,8629 g.

Tauchgewichtsverhältnis 2,400₂.

Dichte von Mn_2O_7 , bezogen auf Wasser von 4° : $D_4^{20} = 2,396$.

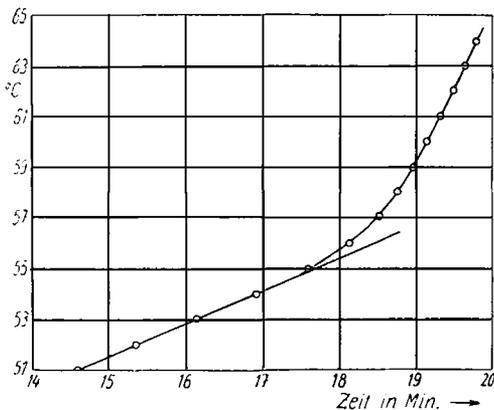


Abb. 2. Bestimmung des Zersetzungspunkts

4. Elektrische Leitfähigkeit

In einer Meßzelle mit Platinelektroden wurde die Leitfähigkeit mit einer PHILIPS-Meßbrücke bestimmt. Die Leitfähigkeit ist kleiner als $4 \cdot 10^{-9} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und mit der genannten Meßbrücke nicht mehr zu erfassen.

5. Dielektrizitätskonstante und Dipolmoment

Die Messung wurde mit dem Dielekrometer durchgeführt. In Tabelle 1 findet man die Meßwerte in Abhängigkeit von der Temperatur.

Tabelle 1
Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperatur	11,00	20,0°	30,0°	39,0°
DK	3,30	3,28	3,27	3,25

Die DK-Werte von Mn_2O_7 zeigen eine geringfügige Abhängigkeit von der Temperatur. Errechnet man hieraus das Dipolmoment unter der vereinfachenden Annahme, daß die Formel von DEBYE für Gase auch noch für Flüssigkeiten gilt, so liegt der Wert für μ bei $\sim 0,01$ Debye.

6. Bestimmung der Zersetzungswärme

Die Zersetzungswärme wurde in einer Mikrobombe aus V2A-Stahl, die sich in einem Mikrokolorimeter befand, ermittelt. Ein kleines Glasschälchen wurde mit einer genau abgewogenen Menge Mn_2O_7 gefüllt und darüber ein etwa 10 cm langes, dünnes Kupferdrähtchen gehängt, das mit dem Zündkabel in Verbindung war. Am Kupferdraht befand sich ein kleiner Tropfen Benzoesäure. Bei der Zündung tropfte die Benzoesäure in Mn_2O_7 und löste so die Zersetzung aus. Die Verbrennungswärme der Benzoesäure wurde in Anrechnung gebracht; die kurze Zündung zum Schmelzen der Benzoesäure war auf das Ergebnis ohne Einfluß. Nach der Zersetzung war der Kupferdraht nur oberflächlich oxydiert. Die oxydierte Menge ist so gering (Prüfung durch Wägen), daß sie vernachlässigt werden kann. In Tabelle 2 sind alle Meßergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 2

Bestimmung der Zersetzungswärme

Kalorimetertemperatur $20,0^\circ$; Verbrennungswärme der Benzoesäure 6323 cal; Wasserwert des Kalorimeters 621 cal; Zeit von Messung zu Messung 20 Sekunden

Nr.	Einwaage Mn_2O_7 in g	Einwaage Benzoesäure in g	Graphisch ermittelte Temperaturdif. ΔT in $^\circ C$	Zersetzungswärme von Mn_2O_7	
				in cal/g	in cal/Mol
1	1,2410	0,0085	0,606	249,5	55 486
2	1,3046	0,0071	0,648	263,0	58 349
3	1,4600	0,0069	0,698	253,4	56 219
4	1,0980	0,0099	0,561	254,7	56 508
5	1,2421	0,0056	0,579	251,7	55 842
Mittelwert $56,5 \pm 0,5$ kcal/Mol					

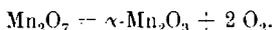
Analytische und röntgenographische Untersuchung der Zersetzungsprodukte

Für die Berechnung der Bildungsenthalpie ist die Kenntnis der Zersetzungsprodukte unerläßlich. Die analytische Untersuchung ergab eine mittlere Zusammensetzung der Rückstände der Kalorimeterbombe von $MnO_{1,48}$ ($MnO_{1,48}$; $MnO_{1,49}$; $MnO_{1,47}$; der aktive Sauerstoff wurde nach der Ferrosulfatmethode, Mangan als $Mn_2P_2O_7$ bestimmt).

In Übereinstimmung mit dem analytischen Befund, der auf das Oxyd Mn_2O_3 ($MnO_{1,5}$) hinweist, ergab die Röntgenaufnahme die Reflexe von α - Mn_2O_3 . In Tabelle 3 findet man die d-Werte eines Zersetzungsprodukts. Sie sind in befriedigender Übereinstimmung mit den d-Werten von α - Mn_2O_3 , die MOORE, ELLIS und SELWOOD⁹⁾ veröffentlichten. 2 Linien des Mn_3O_4 von starker Intensität sind als schwache Reflexe deutlich von denen des α - Mn_2O_3 zu unterscheiden.

⁹⁾ T. E. MOORE, M. ELLIS u. P. W. SELWOOD, J. Amer. chem. Soc. **71**, 856 (1950).

Die Zersetzung von Mn_2O_7 in der Kalorimeterbombe kann somit formuliert werden nach:



Die bei konstantem Volumen erhaltene Zersetzungswärme wird auf die Zersetzungsenthalpie bei 20° umgerechnet:

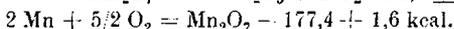
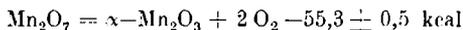
$$\Delta H = \Delta U + \Delta v RT; \Delta v = 2;$$

$$\Delta U = -56,5 \text{ kcal}$$

$$\Delta H = -55,3 \pm 0,5 \text{ kcal.}$$

Die Bildungsenthalpie des Mn_2O_7 folgt hieraus und aus der Bildungsenthalpie von Mn_2O_3 von $-232,7 \pm 0,3 \text{ kcal}^{10)}$ zu $-177,4 \pm 1,6 \text{ kcal/Mol}^{11)}$. Vergleicht man damit die von SIMON und FEHÉR⁸⁾ auf Grund eines Kreisprozesses aus Literaturdaten abgeschätzte Bildungsenthalpie von $-169,65 \text{ kcal}$, so ist die Übereinstimmung befriedigend.

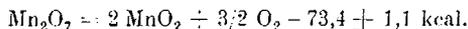
Daraus ergeben sich folgende Gleichungen:



Für die langsame Zersetzung von Mn_2O_7 kann die Zersetzungsenthalpie ebenfalls unter Berücksichtigung der Bildungsenthalpie von MnO_2 nach



errechnet werden. Sie beträgt $-73,4 \pm 1,1 \text{ kcal}^{11)}$, woraus sich folgende Gleichung ergibt:



7. Einige chemische Reaktionen

Bekanntlich reagieren sehr viele organische Verbindungen mit Mn_2O_7 unter heftiger Detonation. Überraschend ist daher die Angabe von TERREIL³⁾, die auch in der modernen Literatur zitiert wird, daß

¹⁰⁾ H. SIMONSEN, Z. Elektrochem. **45**, 637 (1939).

¹¹⁾ Fehlerberechnung nach dem GAUSSSchen Fehler-Fortpflanzungsgesetz.

Tabelle 3

Röntgenaufnahme eines in der Kalorimeterbombe erhaltenen Zersetzungsprodukts Eisen-K α -Strahlung; 19 mA bei 30 kV; Seemann-Kamera

Intens.	Zersetzungsprodukt d	α - Mn_2O_3 d nach ⁹⁾	Mn_3O_4 d nach ⁹⁾
s-m	3,81	3,82	
sst	2,71	2,71	
ss	2,48		2,48
s	2,33	2,34	
s-m	1,99	2,00	
s-m	1,83	1,84	
st	1,65	1,66	
ss	1,52		1,54
s	1,45	1,45	
s-m	1,40	1,42	
s	1,38	1,39	

Mn_2O_7 sich in Eisessig mit roter Farbe löse. Wir können dies nicht bestätigen: Nur Essigsäure löst Mn_2O_7 mit roter Farbe, d. h. Mn_2O_7 bildet mit dem Wasser der Essigsäure Übermangansäure. Eisessig wird aber schnell oxydiert; das entstandene CO_2 kann mit $Ba(OH)_2$ nachgewiesen werden. Ebenso werden Essigsäure und selbst Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte schnell oxydiert. Das aus Tetrachlorkohlenstoff entwickelte Chlor kann am Geruch und durch o-Tolidin festgestellt werden. Natriumchlorid und Natriumjodid werden durch Mn_2O_7 zu Natriumchlorat und Natriumjodat oxydiert. Weitere Oxydationsreaktionen sollen später mitgeteilt werden.

8. Untersuchung der Sprengeneigenschaften¹²⁾

a) Messung der Bleiblockausbauchung nach TRAUZL

In einem zylindrischen Bleiblock von 100 mm Höhe und 100 mm Durchmesser befindet sich eine Bohrung von 64 mm Länge und 7,1 mm Durchmesser. In die Bohrung bringt man ein genau passendes Gläschen von 20 mm Höhe, in das Mn_2O_7 bis 2 mm unter den Rand eingewogen wird. Dann setzt man eine Sprengkapselhülse (Nr. 8 der Dynamit AG.) Durchmesser 6,85 mm, Ladung 0,3 g Bleiazid) fest auf das Gläschen und zündet. Zum Vergleich wird unter denselben Bedingungen ein gleiches Volumen Trinitrotoluol angewandt. Die Ausbauchung des Bleiblocks wird mit Wasser volumetrisch gemessen. Von diesem Wert ist noch das Volumen der Bohrung und die Ausbauchung der Sprengkapsel abzuziehen.

Tabelle 4
Bleiblockausbauchung nach TRAUZL

Einwaage Mn_2O_7 in g	0,8083	0,8900	0,8390	0,8575
Netto-Ausbauchung in ml . .	1,6	2,0	1,9	1,8
Mittlere Ausbauchung	1,83 ml/0,85 g Mn_2O_7 .			

Im Vergleich hiermit verursachten 0,35 g Trinitrotoluol eine Ausbauchung von 7,5 ml. Die Arbeitsfähigkeit ist also bei Mn_2O_7 etwa viermal kleiner pro Volumeneinheit und etwa 8,5mal kleiner pro Gewichtseinheit als bei Trinitrotoluol.

b) Bleiplattenbeschuß

Auf einer Stahlunterlage mit einer Bohrung von 25 mm im Durchmesser liegt mitten über der Bohrung eine Bleiplatte von 1 mm Dicke und den Abmessungen 40 · 40 mm. Darauf wird in die Mitte ein Gläschen (gleiche Abmessungen wie bei Versuch a)) mit Mn_2O_7 gesetzt und darauf eine Sprengkapsel (wie bei Versuch a)) gebracht, die durch ein

¹²⁾ Herrn Direktor HABEL von der Dynamit AG. Troisdorf danken wir sehr für die gewährte Gastfreundschaft. Herrn Dr. PRIOR und Herrn FLORIN von der Abt. Zündhütchenfabrik danken wir bestens für ihre Unterstützung.

etwas weiteres Glasrohr mit dem Substanzgläschen zusammengehalten wird. Beim Zünden wird die Platte durchgeschlagen. Die Form des Durchschlags liefert ein vergleichbares Maß für die Art der Detonation. Sehr heftig detonierende Stoffe ergeben ein scharf abgeschnittenes Loch ohne wesentliche Randausbauchung. Langsam reagierende Stoffe führen zu einer mehr oder weniger tiefen Ausbauchung mit einem kleinen Loch in der Mitte, siehe Abb. 3a und 4a. Zum Vergleich ist in Abb. 3b und 4b Trinitrotoluol und in Abb. 3c und 4c Bleiazid angeführt. Abb. 3d und 4d zeigen einen Blindversuch mit Paraffinöl.

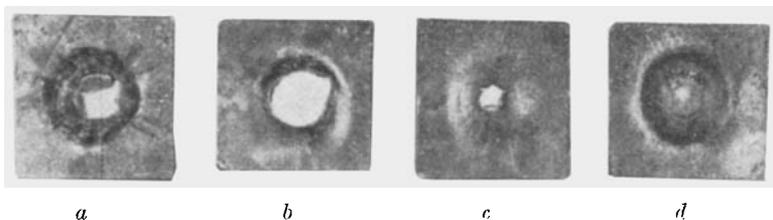


Abb. 3. Bleiplattenbeschuß von oben gesehen.

a) 0,8 g Mn_2O_7 ; b) 0,1 g Trinitrotoluol; c) 0,1 g Bleiazid; d) Paraffinöl

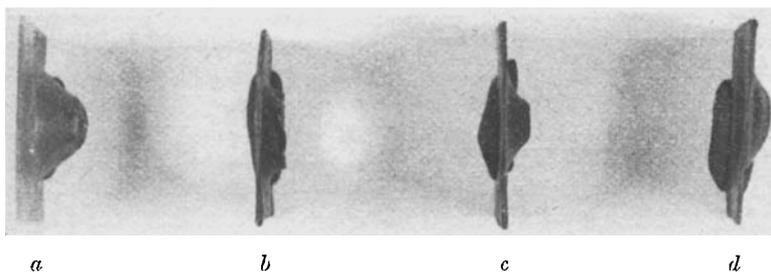


Abb. 4. Bleiplattenbeschuß von der Seite gesehen. a), b), c) und d) wie bei Abb. 3

Das Ergebnis des Bleiplattenbeschusses ist in Übereinstimmung mit der Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeit (siehe unter d)). Mn_2O_7 zeigt eine relativ geringe Detonationsgeschwindigkeit. Beim Vergleich von Mn_2O_7 mit Bleiazid, die beide ähnliche Wirkung zeigen, muß berücksichtigt werden, daß von jenem die achtfache Menge gegenüber diesem angewandt wurde.

c) Schlagempfindlichkeit nach der Fallhammermethode

In eine Matrize aus gehärtetem Böhlerstahl wird ein Tropfen Substanz gebracht und darüber ein Stahlstempel gesetzt. Man läßt aus verschiedenen Höhen einen Hammer von 2 kg, 1 kg, 500 g bzw. 250 g, der in einer Rohrführung läuft, auf den Stempelkopf fallen. Die Höhe und das Gewicht, bei denen der Sprengstoff gerade noch detoniert, geben ein vergleichbares Maß für die Schlagempfindlichkeit. Tabelle 5 bringt die Versuchsergebnisse.

Mn_2O_7 detoniert noch bei 250 g und der Mindestfallhöhe von 10 cm. Es muß deshalb in einem besonders für Initialstoffe konstruierten Gerät (Betriebsausführung der Dynamit AG., Troisdorf) untersucht werden. Eine kleinere Menge der Substanz wird in

Tabelle 5

Schlagempfindlichkeit verschiedener Sprengstoffe

Substanz	Hammergewicht	Fallhöhe
Schwarzpulver . .	2 kg	55 cm
Nitroglycerin . .	2 kg	12 cm
Nitropentan . .	2 kg	25 cm
Trinitrotoluol . .	2 kg	75 cm
Pikrinsäure . . .	2 kg	45 cm

Tabelle 6

Schlagempfindlichkeit von Initialstoffen

Substanz	Hammergewicht	Fallhöhe
Bleiazid.	1 kg	36 cm
Knallquecksilber	1 kg	18 cm
Mangan(VII)-oxyd	1 kg	17 cm

Geschwindigkeit von 6 m/Sec. abläuft. So zeichnet sich der Strahl der Schlinge 1 als Schleife I (Abb. 5) und der Strahl der Schlinge 2 als Schleife II (Abb. 5) auf dem Film

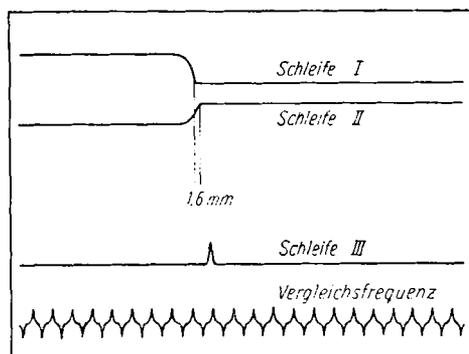


Abb. 5. Messung der Detonationsgeschwindigkeit

Ergebnis: Frequenz der KippSchwingung = 1000 Hertz
 1 KippSchwingung = 1 sec⁻¹
 Abstand der Schleifenausschläge = 1,6 mm

ein Messinghütchen (5 · 5 mm) gegeben und ein genau passender Stempel aus Böhlerstahl aufgesetzt. In Tabelle 6 sind die mit diesem Gerät ermittelten Werte verzeichnet.

Mn_2O_7 ist also sehr schlagempfindlich; es gleicht hierin etwa dem Knallquecksilber.

d) Detonationsgeschwindigkeit

In ein Glasrohr von 14 cm Länge und 7,5 mm Durchmesser wird Mn_2O_7 eingefüllt. Im Abstand von genau 10 cm werden 2 Drahtschlingen aus dünnem isoliertem Kupferdraht um die Glasröhre gelegt. Durch Drahtschlinge 1 und 2 fließt je ein Strom, der in einem Oszillographen über eine Schleife kurzgeschlossen ist. Die Schleife ist als kleines, empfindliches Galvanometer ausgebildet. Die beiden Schleifen werfen nun je einen Lichtstrahl auf einen Film, der mit einer

Geschwindigkeit von 6 m/Sec. abläuft. So zeichnet sich der Strahl der Schlinge 1 als Schleife I (Abb. 5) und der Strahl der Schlinge 2 als Schleife II (Abb. 5) auf dem Film ab. Zündet man Mn_2O_7 mit einer Sprengkapsel (Nr. 8 der Dynamit AG., Troisdorf) oben an der Öffnung der Glasröhre, so läuft die Detonation durch die Röhre zu Boden und reißt zuerst Schlinge 1 und dann Schlinge 2 durch. Die Ströme werden im Moment des Durchreißen unterbrochen, die Schleifen werden verdreht und auf dem Film erscheint ein Knick. Der Abstand der beiden Knicke gibt im Vergleich mit einer KippSchwingung (Vergleichsfrequenz) die Zeit wieder, in der die Detonation von Schlinge 1 zu Schlinge 2 eilt. Schleife III zeigt den Zeitpunkt der Zündung an (vgl. Abb. 5).

1 Kippschwingung auf dem Film = 6,4 mm
 1,6 mm entsprechen demnach $0,250 \text{ sec}^{-3}$
 10 cm werden in $0,250 \text{ sec}^{-3}$ durchlaufen
 400 m werden in 1 Sekunde durchlaufen
 Detonationsgeschwindigkeit: 400 m/sec.

Besprechung der Ergebnisse

Mangan(VII)-oxyd ist in der Aufsicht grün, in der Durchsicht dunkelrot. Offenbar besitzt das Oxyd ein Absorptionsmaximum im Blaugrünen und das stark absorbierte Farbgebiet erfährt eine bevorzugte Reflexion. Glas wird von Mn_2O_7 nicht benetzt, es tritt aber in Gegenwart von Feuchtigkeit bald eine Verschmierung der Oberfläche ein, weil sich gut benetzende Übermangansäure bildet.

Die Verbindung ist hygroskopisch, sie hält sich aber bei niedrigen Temperaturen unter Ausschluß von Feuchtigkeit lange, obwohl sie thermodynamisch instabil ist und der Zersetzungsdruck bei Zimmertemperatur etwa 10^{50} Torr beträgt⁸⁾. Die Zersetzung geht daher unaufhaltsam unter Detonation vor sich, wenn sie durch Stoß oder Wärme eingeleitet wird. Dies macht Mn_2O_7 gefährlich. Es wurden daher die Sprengeneigenschaften im Vergleich mit anderen Sprengstoffen gemessen. Die erhaltene Detonationsgeschwindigkeit ist relativ niedrig. Es ist unter Umständen möglich, bei Änderung der Abmessungen des Rohres, in dem die Reaktion abließ, oder durch Kristallisation infolge Abkühlens der Substanz, eine höhere Detonationsgeschwindigkeit zu finden¹³⁾. Auffällig ist die hohe Schlagempfindlichkeit. Mn_2O_7 gehört danach zu den Initialzündstoffen. Seine Gefährlichkeit wird aber noch dadurch stark erhöht, daß schon kleinste Mengen organischer Substanz den detonationsartigen Zerfall einleiten können und daß der Zersetzungspunkt verhältnismäßig tief liegt.

Die in der Mikrokalorimeterbombe bestimmte Zersetzungswärme und die daraus berechnete Bildungsenthalpie von $-177,4 \text{ kcal/Mol}$ stimmt mit der von SIMON und FEHER⁸⁾ berechneten von $-169,7 \text{ kcal}$ befriedigend überein. Die Differenz wird hauptsächlich durch die unterschiedliche Genauigkeit der zur Rechnung verwandten Werte hervorgerufen, aber auch die etwas schwankende Zusammensetzung der Zersetzungsprodukte muß beachtet werden.

Über die Struktur läßt sich noch nichts Wesentliches aussagen. Mn_2O_7 gehört zu den flüchtigen Metalloxyden. Wie bei Re_2O_7 , RuO_4 und OsO_4 ist auch hier die Koordinationszahl des Metallatoms gegenüber Sauerstoff vier, wodurch sich eine vollkommene Umhüllung des Metall-

¹³⁾ A. SRETTBACHER, Die Schieß- und Sprengstoffe, 2. Aufl., Leipzig 1933.

atoms durch Sauerstoff ergibt. Dies und die starke Polarisationswirkung des hochgeladenen Mangans auf Sauerstoff dürfte für die Flüchtigkeit der Verbindung verantwortlich sein. Die niedrige Dielektrizitätskonstante und das Fehlen eines permanenten Dipols muß beim Mn_2O_7 durch eine symmetrische Verteilung der Ladung bedingt sein, wenn auch der Beweis hierfür erst durch weitere Messungen beispielsweise durch die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Mn_2O_7 -Dampf erbracht wird, was in Kürze geschehen soll.

Dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. R. SCHWARZ, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule danken wir für Unterstützung der Arbeit.

Aachen, Institut für anorganische Chemie und Elektrochemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 13. September 1952.)