

# Über Permanganmolybdate

Autor(en): **Friedheim, C. / Allemann, O.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Bern**

Band (Jahr): - **(1904)**

Heft 1565-1590

PDF erstellt am: **25.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-319139>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

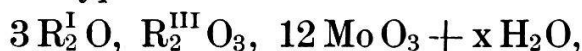
Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Über Permanganmolybdate.

(Eingereicht den 18. Febr. 1904.)

Durch Untersuchungen von Struve<sup>1)</sup>, Péchard<sup>2)</sup>, Rosenheim und Itzig<sup>3)</sup> sowie von Friedheim und Samelson<sup>4)</sup> ist eine grössere Reihe von Manganmolybdänverbindungen bekannt geworden, welche mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, Chlor entwickeln, also ein höheres Oxyd des Mangans enthalten.

Struve versuchte die Darstellung von den Alaunen analog zusammengesetzten Molybdänverbindungen, welche an Stelle des Schwefelsäurerestes denjenigen der Molybdänsäure enthalten sollten. Er erhielt jedoch durch Behandeln wässriger Lösungen von Para- oder Trimolybdaten mit den frisch gefällten Oxydhydraten des Aluminiums, Chroms und Eisens Verbindungen von dem allgemeinen Typus:



wo  $R^I = K$  oder  $NH_4$ ;  $R^{III} = Fe, Al, Cr$  ist.

Bei Anwendung von Manganoxydhydrat entstand kein analog zusammengesetzter, sondern ein Körper von der Formel



$[R^I = K \text{ oder } NH_4]$ .

Er erhielt die Verbindung in rubinroten, gut ausgebildeten, glänzenden Kristallen nicht nur beim Kochen einer Lösung von

<sup>1)</sup> Struve. Petersbg. Akad. Ber. 12, 142 und Journ. pr. Chem. (1854) 61. 449.

<sup>2)</sup> Péchard. Compt. rend. 125, 29—31.

<sup>3)</sup> Rosenheim und Itzig. Zeitschr. für anorg. Chemie (1898) Bd. 16 S. 76.

<sup>4)</sup> Friedheim und Samelson. Zeitschr. für anorg. Chemie (1900) Bd. 24 S. 65.

Para- oder Trimolybdaten des Ammoniums oder des Kaliums mit Manganoxydhydrat, sondern auch durch Einleiten von Chlor in die heisse Lösung eines sauren Molybdates unter allmählichem Zusatze von Manganosulfat bis die Intensität der Färbung der gemischten Lösungen nicht mehr zunimmt.

Unter Benutzung anderer Darstellungsmethoden wurde von Péchard eine neue Untersuchung über diese Manganmolybdänverbindungen angestellt.

Péchard wich hierbei von den Struveschen Darstellungsmethoden ab: er liess nämlich auf in Wasser suspendiertes Alkalimanganmolybdat, welches durch Umsetzen von Paramolybdat mit Manganosulfatlösung in der Wärme erhalten worden war, solange Kaliumpermanganat einwirken, bis die violette Färbung vollständig verschwunden war, oder er reduzierte die gemischten Lösungen eines sauren Molybdates und Kaliumpermanganat in der Siedehitze mittelst Alkohol oder Aldehyd und entfernte das ausgeschiedene höhere Oxyd des Mangans durch Filtration.

Nach beiden Methoden erhielt er gut ausgebildete, schön rotgefärbte Kalium- und Ammoniumverbindungen von der allgemeinen Formel:

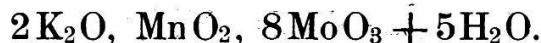


Dieses Ergebnis weicht also beträchtlich von dem von Struve erhaltenen ab.

Als aber Rosenheim und Itzig<sup>1)</sup>, die Péchard'schen Versuche wiederholten, gelang es ihnen nicht, dessen Resultat zu bestätigen. Als sie nach der erstgenannten Methode arbeiteten, erhielten sie einen Körper:



und durch Umsetzung desselben mit Kaliumchlorid einen solchen



Da sich somit die von Struve, Péchard, Rosenheim und Itzig erzielten Ergebnisse in verschiedener Hinsicht widersprachen, unterzogen Friedheim und Samelson<sup>2)</sup> sämtliche Methoden einer gründlichen Nachprüfung. Rosenheim und Itzig war es beim Arbeiten nach der Péchard'schen Vorschrift nicht möglich, eine

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> l. c.

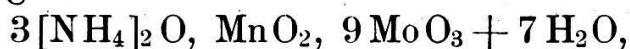
kaliumfreie Ammoniumverbindung zu erhalten; deshalb suchten Friedheim und Samelson auf anderem Wege sowohl solche, als auch reine Kaliumverbindungen, darzustellen.

Dies gelang ihnen durch die Einwirkung von Wasserstoffdioxyd auf Gemenge von Ammoniumparamolybdat und Manganochlorid, wobei je nach den angewendeten Mengenverhältnissen und der Konzentration des benutzten Wasserstoffdioxydes verschieden zusammengesetzte Körper, die stets mehr oder weniger rot gefärbt sind, erhalten wurden.

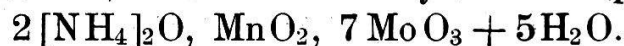
Des weitern war es möglich, durch Umsetzung des von Muthmann entdeckten Ammoniumpermolybdates<sup>1)</sup> mit Manganochlorid, gleichfalls eine hierher gehörende, wiederum in der Zusammensetzung abweichende reine Ammoniumverbindung darzustellen.

Bei einzelnen dieser Körper führten die Analysen auf solche Resultate, die scharf zeigten, dass in ihnen nur Mangan in Form von «Dioxyd» vorhanden ist.

So entstand bei Anwendung von 2 1/2 % Wasserstoffdioxyd die Verbindung



bei solcher von 18 % Wasserstoffdioxyd der Körper



In andern Fällen ergab sich folgendes:

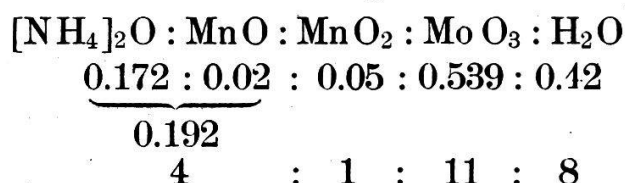
Bei der Berechnung des Verhältnisses zwischen disponiblem Sauerstoff und Mangan stellt sich mit aller Schärfe heraus, dass dasselbe ein solches ist, dass die Annahme, in den Körpern sei ein bestimmtes höheres Oxyd des Mangans, wie  $\text{MnO}_2$  oder  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  etc. anzunehmen, unstatthaft erscheinen muss: eine rationelle Formel für die Totalzusammensetzung der Körper wird so nicht erhalten.

Wohl aber ist dies möglich, wenn man sämtliche Verbindungen als Derivate des Mangandioxyds betrachtet und die Annahme macht, dass der dieses übersteigende Betrag an Mangan als zweiwertiges Mangan einen Teil des Ammoniums oder Kaliums vertritt.

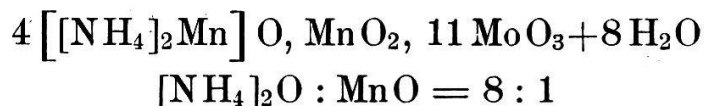
So entsteht z. B. bei Anwendung von 3 % Wasserstoff-superoxyd eine Verbindung, die das Verhältnis  $\text{MnO} : \text{MnO}_2 =$

<sup>1)</sup> Muthmann und Nagel. Zeitschr. für anorg. Chemie. Bd. 17 S. 73. Bern. Mitteil. 1904.

0.021 : 0.05 also weder  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  noch  $\text{MnO}_2$  enthält, deren Molekularverhältnisse sich aber wie folgt berechnen :

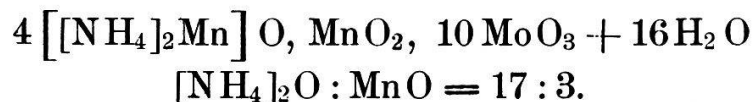


was zu der Formel



führt.

Die hier gemachte Annahme muss nun vielfach zur Erklärung der noch weiter unten zu erwähnenden von Friedheim und Samelson beschriebenen Verbindungen herbeigezogen werden und findet sich in den Formeln dadurch ausgedrückt, dass das zweiwertige Mangan sich mit « $\text{NH}_4$  oder  $\text{K}$ » zusammen in einer eckigen Klammer verzeichnet findet und darunter das Verhältnis, in dem die Einzelelemente zu einander stehen, angegeben wird; so hat z. B. die von Friedheim und Samelson bei Umsetzung des Muthmann'schen Salzes mit Manganochlorid entstehende Verbindung die Formel :

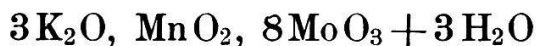


Es wurden von Friedheim und Samelson kaliumfreie Ammoniumverbindungen, welche mit den früher beschriebenen nicht übereinstimmen, von folgender Zusammensetzung erhalten,

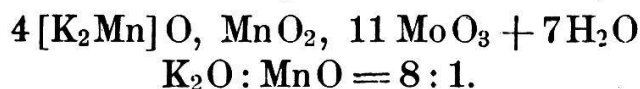


Auch reine Kaliumverbindungen lassen sich auf diesem Wege darstellen, nämlich :

aus Kaliumparamolybdat, Manganochlorid und  $2\frac{1}{2}\%$  Wasserstoffdioxyd

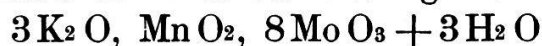


und mit  $3\%$  Wasserstoffdioxyd



Somit ist eine ganze Reihe der verschiedensten neuen Körper darstellbar, bei denen auf dieselbe Menge Mangandioxyd, 7, 8, 9, 10 oder 11 Moleküle Molybdäntrioxyd und 2, 3 oder 4 Moleküle Basis kommen, eine bestimmte Beziehung zwischen den drei Komponenten also nicht vorhanden ist.

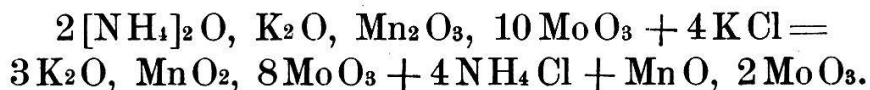
Der von Friedheim und Samelson gewonnene Körper



ist bis auf den Wassergehalt identisch mit dem von Rosenheim und Itzig unter anderen oben angeführten Bedingungen gewonnenen; diese Forscher erhielten denselben bei der Umsetzung der Ammoniumverbindung

$2[\text{NH}_4]_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Mn}_2\text{O}_3, 10\text{MoO}_3$  mit Kaliumchlorid.

«Hierbei tritt — nach Rosenheim und Itzig — einmal ein Übergang von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  in  $\text{MnO}_2$  im Sinne der folgenden Gleichung ein:



Er steht offenbar im Zusammenhange mit den Affinitätsverhältnissen der Bestandteile der Verbindungen, und es hat, sowohl nach diesem wie nach manchen ähnlichen Fällen zu schliessen, fast den Anschein, als ob in den Salzen sehr schwacher komplexer Säuren beim Wechsel des Kations das Anion in seiner Zusammensetzung sich der veränderten Affinität gewissermassen anpasst.»

Demgegenüber machen Friedheim und Samelson auf folgendes aufmerksam:

«Es sei bei den sauren Molybdaten eine häufig beobachtete Erscheinung, dass sie bei Umsetzung mit andern Salzen in andere Sättigungsstufen übergehen. Es sei nur daran erinnert, dass beispielsweise nach den Untersuchungen von Ullik<sup>1)</sup> die Tetramolybdate leicht Trimolybdate ergeben, dass das Ammoniumparamolybdat beim Umsetzen mit Kaliumchlorid umgekehrt in ein stärker saures Salz, nämlich in das Trimolybdat übergeht. Es bleibt also als der Erklärung bedürftig nur der angebliche Wechsel in der Oxydationsstufe und die behauptete Abhängigkeit der Zusammensetzung des Kations von derjenigen des Anions.»

<sup>1)</sup> Ullik, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissenschaften 55, 1867 und 57, 1869.

Aus diesem Grunde untersuchten Friedheim und Samelson<sup>1)</sup> des weitern das Verhalten der von ihnen beschriebenen Ammoniumverbindungen gegen Kaliumchlorid und stellten in dieser Hinsicht folgendes fest:

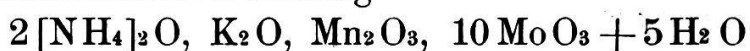
	Es wurde umgesetzt mit Kaliumchlorid	und erhalten die bisher gleichfalls unbekanntten Körper
1.	$3[\text{NH}_4]_2\text{O}, \text{MnO}_2, 9\text{MoO}_3$ $3 : 1 : 9$	$3\text{K}_2\text{O}, \text{MnO}_2, 9\text{MoO}_3$ $3 : 1 : 9$
	$4[\text{NH}_4]_2\text{O}, \text{MnO}_2, 10\text{MoO}_3$ $4 : 1 : 10$	$3\text{K}_2\text{O}, \text{MnO}_2, 9\text{MoO}_3$ $3 : 1 : 9$
3.	Gemenge von Muthmannschem Salz und Manganochlorid	$3[\text{K}_2[\text{NH}_4]_2]\text{O}, \text{MnO}_2, 8\text{MoO}_3$ $3 : 1 : 8$

Aus diesen Ergebnissen wurden folgende Schlüsse gezogen:

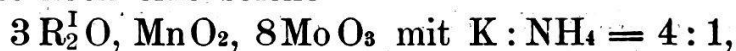
1. Es kann bei der Umsetzung ein Wechsel im Verhältnis des Molybdäntrioxydes zur Basis eintreten, wie dies von Rosenheim und Itzig beobachtet wurde [vgl. 2].

2. Ein solcher Wechsel braucht aber nicht immer einzutreten, sondern die durch Umsetzung entstandene Kaliumverbindung kann der Ammoniumverbindung vollkommen entsprechen [vgl. 3].

3. Ausser der von Rosenheim und Itzig beschriebenen Kaliumammoniumverbindung



existiert noch eine solche



es kann also auch gleichzeitig Kalium und Ammonium nicht nur, wie Rosenheim und Itzig annehmen, mit Manganesquioxyd, sondern auch lediglich mit Mangandi-oxyd verbunden sein.

4. Die von genannten Autoren hervorgehobene Abhängigkeit der Zusammensetzung des Anions von derjenigen des Kations ist nicht allgemein gültig, wie aus der Existenz der Körper

<sup>1)</sup> l. c.



und  $3 \text{K}_2 \text{O}, \text{MnO}_2, 8 \text{MoO}_3$  hervorgeht.

Diese Ergebnisse veranlassten Friedheim und Samelson die von Struve, Péchard sowie Rosenheim und Itzig angestellten Versuche zu wiederholen. Es gelang ihnen mit Sicherheit nachzuweisen, dass die Struveschen Verbindungen die Zusammensetzung



beziehungsweise

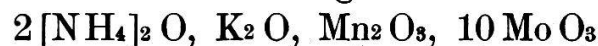


besitzen.

Wurde nach den von Péchard sowie von Rosenheim und Itzig angegebenen Darstellungsmethoden gearbeitet, so konnte weder der von ersterem beschriebene Körper



noch der von Rosenheim und Itzig beschriebene



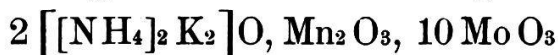
erhalten werden, sondern es bildeten sich Verbindungen von folgender Zusammensetzung:

Darstellungsmethoden	Formeln	Verhältnis der basischen Bestandteile
<b>A)</b> Aus $\text{KMnO}_4$ und einem Gemenge von $3 [\text{NH}_4]_2 \text{O}, 7 \text{MoO}_3 + \text{MnCl}_2$	$3 [\text{NH}_4]_2 \text{K}_2 \text{Mn} \text{O}, \text{MnO}_2, 10 \text{MoO}_3 + 6 \text{H}_2 \text{O}$	$[\text{NH}_4]_2 : \text{K}_2 : \text{Mn}^{\text{II}}$ 20 : 2 : 5
<b>Ba)</b> Aus $\text{KMnO}_4$ und $[\text{NH}_4]_2 \text{Mn Mo}_3 \text{O}_{11}$ langsam krystallisiert	$3 [\text{NH}_4]_2 \text{Mn} \text{O}, \text{MnO}_2, 10 \text{MoO}_3 + 10 \text{H}_2 \text{O}$	10 : 0 : 3
<b>Bb)</b> Wie <b>Ba)</b> aber gestört krystallisiert	$3 [\text{K}_2 [\text{NH}_4]_2 \text{Mn} \text{O}, \text{MnO}_2, 10 \text{MoO}_3 + 10 \text{H}_2 \text{O}$	12 : 1 : 1
<b>Ca)</b> Aus einem Gemenge von $3 [\text{NH}_4]_2 \text{O}, 7 \text{MoO}_3$ und $\text{KMnO}_4$ *) durch Reduktion mit Alkohol	$4 [\text{K}_2 [\text{NH}_4]_2 \text{Mn} \text{O}, \text{MnO}_2, 10 \text{MoO}_3 + 5 \text{H}_2 \text{O}$	20 : 5 : 1
<b>Cb)</b> Wie <b>Ca)</b> nur das Molybdat**) im Überschuss	$3 [\text{NH}_4]_2 \text{Mn} \text{O}, \text{MnO}_2, 10 \text{MoO}_3 + 8 \text{H}_2 \text{O}$	20 : 0 : 1

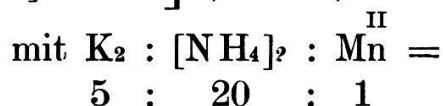
\*) Verhältnis  $\text{KMnO}_4 : 3 [\text{NH}_4]_2 \text{O}, 7 \text{MoO}_3$   
 \*\*)  $1 : 6$   
 $1 : 20$



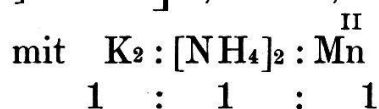
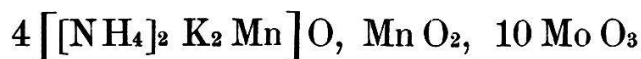
Diese Widersprüche klären die Verfasser wie folgt auf: Während Rosenheim und Itzig der von ihnen dargestellten Ammoniumverbindung die Zusammensetzung



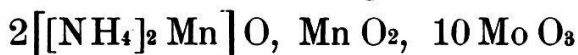
geben, ist die von Friedheim und Samelson dargestellte:



erstere also ein Derivat des Manganesquioxides, letztere ein solches des Mangandioxydes, welcher Unterschied aber sofort verschwindet, wenn man die oben wiedergegebene Auffassungsweise dieser Verbindung auf die erstere überträgt. Dieselbe stellt sich dann dar als



Überlegungen, in Bezug auf welche auf die genannte Arbeit von Friedheim und Samelson verwiesen werden muss, machen es jedoch wahrscheinlicher, dass der von Rosenheim und Itzig erhaltene Körper die Zusammensetzung



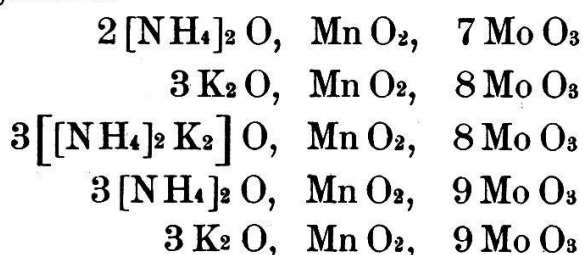
gehabt hat, sich also den bei **A**, **Ba** und **Bb** erhaltenen Verbindungen vollständig anreihen würde.

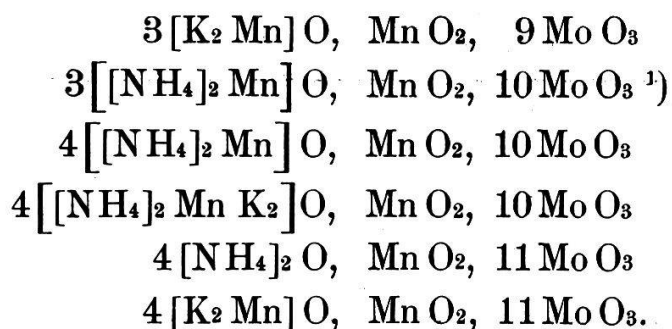
Bezüglich der von Péchard erhaltenen Körperklasse sind sie der Ansicht, dass es sich wahrscheinlich um Körper mit



gehandelt habe. —

Diese Untersuchungen führen also zu der Erkenntnis, dass unzweifelhaft eine ganze Reihe von Manganimolybdaten existiert, nämlich die folgenden:





Nun erscheint es nicht ausgeschlossen, dass noch andere hierhergehörende Körper existieren, da, wie bereits Friedheim und Samelson erwähnen, rote Permanganmolybdänverbindungen gleichfalls entstehen, wenn man:

1. Auf Mangansalze Molybdate einwirken lässt;
2. Gemenge von Molybdaten und Manganochlorid mit Persulfaten oxydiert;
3. Gemenge von Molybdaten und Kaliumpermanganat mit schwefliger Säure reduziert.

Es war daher zunächst die Aufgabe dieser Arbeit, diese Fragen näher zu studieren.

### **I. Einwirkung von Manganiacetat auf Ammoniumparamolybdat.**

Versetzt man 300 ccm einer 25 % wässrigen Lösung von Ammoniumparamolybdat mit 25 ccm einer 2.8 % Lösung von Manganiacetat<sup>2)</sup> in Eisessig gelöst, so färbt sich das Gemenge zunächst hellgelb. Sobald zum starken Sieden erhitzt wird, wird die vollständig klare Flüssigkeit mehr und mehr rot und nimmt schliesslich einen vollständig rubinroten Farbton an. Beim Erkalten derselben wurden rote, prachtvoll glänzende Rhomboeder erhalten, die abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet wurden.

<sup>1)</sup> Hier wäre wohl die von Rosenheim und Itzig hergestellte  $\text{K}[\text{NH}_4]$  Verbindung einzuschieben.

<sup>2)</sup> Nach Christensen, Zeitschr. für. anorg. Chemie XXI, 164:

5 gr fein gepulvertes  $\text{KMnO}_4$  werden in trockenem Kolben von 800 ccm Inhalt mit Eisessig übergossen. Die Mischung wird hierauf auf einem Drahtnetze langsam zum Sieden erhitzt bis zum Eintritt der Reaktion, die braune Reaktionsflüssigkeit nochmals aufgeköcht und durch Glaswolle abgesaugt. Diese Flüssigkeit enthält das Manganiacetat.

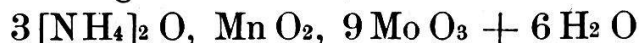
Analysenergebnisse.<sup>1)</sup>

Angewandte Substanz in gr	Gefunden in gr	In Prozenten
1.5314	titriert	9.30 [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O
0.8703	»	5.16 Mn O <sub>2</sub>
0.7093	0.5571 Mo O <sub>3</sub>	78.54 Mo O <sub>3</sub>
0.7093	0.0321 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.53 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 5.15 Mn O <sub>2</sub>

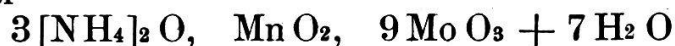
[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O	:	Mn O <sub>2</sub>	:	Mo O <sub>3</sub>	:	H <sub>2</sub> O
0.1789	:	0.0593	:	0.5454	:	0.3888
3	:	1	:	9	:	6

	Berechnet für		Gefunden
3 [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O	156	9.47	9.30
Mn O <sub>2</sub>	87	5.28	5.16
9 Mo O <sub>3</sub>	1296	78.69	78.54
6 H <sub>2</sub> O	108	6.56	7.00 a. d. Diff.
	1647	100.00	

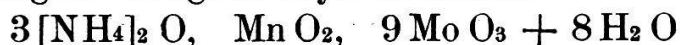
Die Verbindung hat also die Zusammensetzung



und weicht nur im Wassergehalt von dem aus Ammoniumparamolybdat, Manganochlorid und 2 1/2 % Wasserstoffdioxyd erhaltenen Körper



und dem aus Ammoniumparamolybdat durch Kochen mit manganooxydhaltigem Mangandioxyd erhaltenen



ab. Der Wassergehalt dieser Körper hängt offenbar sehr von Konzentration und Krystallisationstemperatur der Flüssigkeit ab.

## II. Oxydation mit Persulfaten.

A. *Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf ein Gemenge von Manganochlorid und Ammoniumparamolybdat.*

Auf 1500 ccm einer kaltgesättigten 25 % wässrigen Ammoniumparamolybdatlösung liess man 150 ccm einer Lösung von

<sup>1)</sup> In Bezug auf die Analysenmethoden sei auf die Arbeit von Friedheim und Samelson verwiesen. Zeitschr. für anorg. Chemie, Bd. 24 S. 69 u. 70.

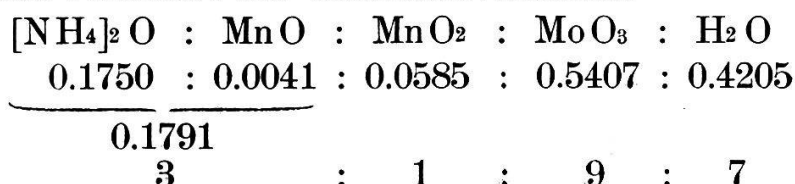
Manganochlorid, die im Liter 75 gr wasserfreies Salz enthielt, in der Kälte einwirken.

Die Flüssigkeit färbt sich hierbei zunächst infolge der Bildung eines Manganomolybdates gelb, diese Farbe bleibt auch bestehen, wenn man gleichfalls in der Kälte 150 ccm einer kaltgesättigten Ammoniumpersulfatlösung hinzufügt. Erhitzt man aber das Flüssigkeitsgemisch auf freier Flamme kräftig bis zum Sieden, so färbt sie sich bald unter starker Sauerstoffentwicklung und unter Ausscheidung von saurem Manganomolybdat intensiv dunkelrot. Dasselbe wird abfiltriert, worauf sich bald aus der Mutterlauge gelbrote, glänzende Kristalle ausscheiden, welche abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet werden.

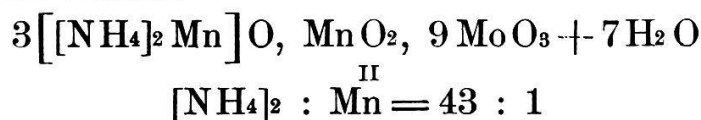
Analysenergebnisse.

An-gewandte Substanz in gr	Gefunden in gr	Prozent	Mittel
0.8434	titriert	9.04 [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O	9.10 [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O
0.5543	»	9.17 »	
0.8454	0.0400 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.79 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.78 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 5.45 MnO <sub>2</sub> = 0.29 MnO
0.5392	0.0257 »	4.77 »	
0.8454	0.6507 MoO <sub>3</sub>	77.88 MoO <sub>3</sub>	77.86 MoO <sub>3</sub>
0.5392	0.4197 »	77.84 »	
0.4903	titriert	5.10 MnO <sub>2</sub>	5.09 MnO <sub>2</sub>
0.4504	»	5.08 »	

Daraus resultiert das Molekularverhältnis



und somit die Formel



	Berechnet für		Gefunden
$105/36$ $[\text{NH}_4]_2\text{O}$	151.68	9.11	9.10
$2/3$ $\text{Mn O}$	4.73	0.29	0.29
$\text{Mn O}_2$	87.00	5.22	5.09
9 $\text{Mo O}_3$	1296.00	77.81	77.86
7 $\text{H}_2\text{O}$	126.00	7.59	7.62 a. d. Differenz
	1665.41	100.02	

Arbeitet man in der oben beschriebenen Weise, vermindert jedoch den Molybdängehalt um  $1/4$ , so verläuft die Reaktion in gleicher Weise, nur wird ein in der Zusammensetzung von voriger Verbindung etwas abweichender Körper erhalten.

Analysenergebnisse.

An-gewandte Substanz in gr	Gefunden in gr	Prozente	Mittel
0.6141	titriert	9.13 $[\text{NH}_4]_2\text{O}$	9.03 $[\text{NH}_4]_2\text{O}$
0.6223	»	8.92 »	
0.8706	0.0412 $\text{Mn}_3\text{O}_4$	4.73 $\text{Mn}_3\text{O}_4$	4.75 $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 5.41 \text{Mn O}_2 = 0.21 \text{Mn O}$
0.8416	0.0401 »	4.77 »	
0.8706	0.6862 $\text{Mo O}_3$	78.82 $\text{Mo O}_3$	78.72 $\text{Mo O}_3$
0.8416	0.6618 »	78.62 »	
0.5049	titriert	5.15 $\text{Mn O}_2$	5.15 $\text{Mn O}_3$
0.3734	»	5.14 »	

Hieraus ergibt sich das Molekularverhältnis

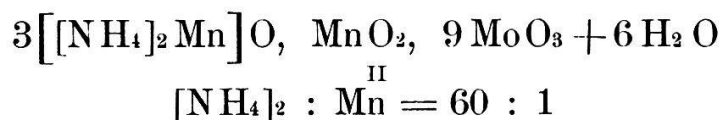


$$0.1737 : 0.0029 : 0.0590 : 0.5465 : 0.3806$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{0.1766}$$

$$3 \quad : \quad 1 \quad : \quad 9 \quad : \quad 6$$

und somit die Formel



	Berechnet für		Gefunden
$3 \frac{60}{61} [\text{NH}_4]_2\text{O}$	153.44	9.31	9.03
$3 \frac{1}{61} \text{Mn O}$	3.49	0.38	0.21
Mn O <sub>2</sub>	87.00	5.28	5.15
9 Mo O <sub>3</sub>	1296.00	78.64	78.72
6 H <sub>2</sub> O	108.00	6.55	6.90 a. d. Differenz
	1647.93	100.16	

*B. Einwirkung von Kaliumpersulfat auf ein Gemenge von Manganochlorid und Kaliumparamolybdat.*

Da sich die Lösung des Kaliumparamolybdates sehr leicht unter Abscheidung von schwerlöslichem Trimolybdat zersetzt, so verfährt man am zweckmässigsten folgendermassen:

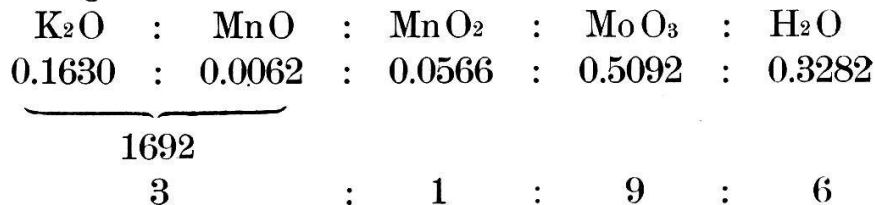
In 1 l Wasser von 70—80° werden allmählich unter Umrühren 30 gr Kaliumparamolybdat gelöst, wobei keine sichtbare Zersetzung stattfindet. Sofort werden sodann 100 ccm einer Manganochloridlösung, die im Liter 79.61 gr wasserfreies Salz enthält, hinzugefügt, wobei wieder nur Hellgelbfärbung auftritt. Nach Zusatz von 350—400 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Kaliumpersulfat wird wieder stark zum Sieden erhitzt, wobei die Farbe der Lösung mehr und mehr dunkelgelb wird. Sobald an der Oberfläche Kristallbildung eintritt, wird abfiltriert, worauf aus der dunkelgelben Lösung sich sofort schwerlösliche, goldgelbe mikroskopische Kristalle abscheiden. Diese werden von der noch 60—70° warmen Mutterlauge abgesaugt und an der Luft getrocknet.

Beim weitem Abkühlen der Lösung scheidet sich sodann weisses, voluminöses Kaliumtrimolybdat aus.

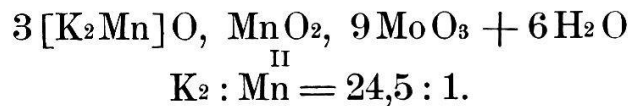
Analysenergebnisse.

An- gewandte Substanz in gr	Gefunden in gr	Prozente	Mittel
0.5635	0.1594 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15.39 K <sub>2</sub> O	15.33 K <sub>2</sub> O
0.6294	0.1787 »	15.35 »	
0.4285	0.0208 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.85 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.80 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 5.44 Mn O <sub>2</sub> = 0.44 Mn O
0.4984	0.0237 »	4.76 »	
0.4285	0.3127 MoO <sub>3</sub>	73.15 MoO <sub>3</sub>	73.33 MoO <sub>3</sub>
0.4984	0.3635 »	73.52 »	
0.3963	titriert	4.93 Mn O <sub>2</sub>	4.90 Mn O <sub>2</sub>
0.4501	»	4.86 »	

Es ergibt sich demnach das Molekularverhältnis:



und die Formel



	Berechnet für		Gefunden
<sup>49</sup> / <sub>17</sub> K <sub>2</sub> O	270.94	15.34	15.33
<sup>2</sup> / <sub>17</sub> MnO	8.35	0.46	0.44
MnO <sub>2</sub>	87.00	4.91	4.91
9 MoO <sub>3</sub>	1296	73.21	73.33
6 H <sub>2</sub> O	108	6.10	5.93 a. d. Diff.
	1770.29	100.02	

*C. Einwirkung von Kaliumpersulfat auf eine Mischung von Manganochlorid und Ammoniumparamolybdat.*

Man versetzte in der Kälte 500 ccm einer 25 % wässrigen Ammoniumparamolybdatlösung mit 50 ccm Manganochloridlösung, die im Liter 79.61 gr wasserfreies Salz enthält, fügte zur Oxydation 200 ccm einer kaltgesättigten Kaliumpersulfatlösung hinzu, worauf zum Sieden erhitzt wurde. Aus der klaren noch heißen Lösung schied sich ein goldgelbes, mikrokristallinisches Pulver aus, welches sofort abgesaugt wurde [I. Anschuss].

Nachdem sich die Mutterlauge auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte, schied sich ein etwas dunkler gefärbtes Produkt ab [II. Anschuss]. Die von diesem durch Absaugen getrennte Mutterlauge ergab nach 24 stündigem Stehen einen weitem Anschuss von dunkelroten Kristallen [III. Anschuss].

Analysenergebnisse.

	Anschuss	An-gewandte Substanz in gr	Gefunden in gr	Prozente	Mittel	
Der I. und II. Anschuss erwiesen sich als identisch, wie aus folgenden Analyseergebnissen hervorgeht	I	0.5385	titriert	9.11 [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O	9.17 [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O	
	II	0.7003	»	9.23 »		
	I	0.7447	0.0141 K <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	1.02 K <sub>2</sub> O	1.15 K <sub>2</sub> O	
	II	0.4457	0.0098 »	1.19 »		
	I	0.6349	0.0302 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.76 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.88 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 5.56 Mn O <sub>2</sub>	
	II	0.4933	0.0247 »	5.01 »		
	I	0.6349	0.4985 Mn O <sub>3</sub>	76.73 Mo O <sub>3</sub>	76.77 Mo O <sub>3</sub>	
	II	0.4933	0.3789 »	76.81 »		
	I	0.3449	titriert	5.23 Mn O <sub>2</sub>	5.22 Mn O <sub>2</sub>	
	II	0.3430	»	5.21 »		
	III. Anschuss		0.3993	titriert	9.12 [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O	9.18 [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O
			1.1650	»	9.23 »	
		0.6967	0.0330 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.74 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.83 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 5.51 Mn O <sub>2</sub>	
		0.8545	0.0421 »	4.93 »		
		0.3849	0.3041 Mo O <sub>3</sub>	79.01 Mo O <sub>3</sub>	78.94 Mo O <sub>3</sub>	
		0.5598	0.4413 »	78.88 »		
		0.3849	titriert	5.33 Mn O <sub>2</sub>	5.31 Mn O <sub>2</sub>	
		0.5598	»	5.32 »		



Molekularverhältnisse:

Anschluss I u. II:  $[\text{NH}_4]_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} : \text{MnO} : \text{MnO}_2 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O}$   
 $0.1763 : 0.0122 : 0.0039 : 0.006 : 0.5331 : 0.3972$

0.1924

3 : 1 : 9 : 7

Anschluss III:  $0.1770 : 0 : 0.0022 : 0.061 : 0.5482 : 0.3538$

0.1792

3 : 1 : 9 : 6

			Berechnet für		Gefunden	
I. und II. Anschluss	3 $[\text{NH}_4]_2\text{K}_2, \text{Mn}] \text{O}, \text{MnO}_2,$ 9 $\text{MoO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$	$[\text{NH}_4]_2 : \text{K}_2 : \text{Mn} =$ 45 : 3 : 1	$54/19 [\text{NH}_4]_2 \text{O}$	153.47	9.10	9.17
			$4/19 \text{K}_2 \text{O}$	19.79	1.17	1.15
			$1/19 \text{MnO}$	3.73	0.22	0.28
			$\text{MnO}_2$	87	5.18	5.22
			9 $\text{MoO}_3$	1296	76.87	76.77
			7 $\text{H}_2\text{O}$	126	7.47	7.35 a. d. Diff.
				1685.99	100.01	
III. Anschluss	3 $[\text{NH}_4]_2\text{Mn}] \text{O}, \text{MnO}_2,$ 9 $\text{MoO}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$	$[\text{NH}_4]_2 : \text{Mn} =$ 81 : 1	$3 \cdot 81/82 [\text{NH}_4]_2 \text{O}$	154.09	9.35	9.18
			$3 \cdot 1/82 \text{MnO}$	2.63	0.16	0.16
			1 $\text{MnO}_2$	87	5.28	5.31
			9 $\text{MoO}_3$	1296	78.65	78.94
			6 $\text{H}_2\text{O}$	108	6.55	6.37 a. d. Diff.
				1647.72	99.99	

Übersicht über die Ergebnisse dieses Abschnittes.

Darstellungsmethoden	Formeln	Verhältnis der basischen Bestandteile
A) Aus $[\text{NH}_4]_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24}$ und $\text{MnCl}_2$ durch Oxydation mit $[\text{NH}_4]_2 \text{S}_2 \text{O}_8$	$3 [\text{NH}_4]_2 \text{Mn}] \text{O}, \text{MnO}_2, 9 \text{MoO}_3$ + 7 $\text{H}_2\text{O}$	$[\text{NH}_4]_2 : \text{K}_2 : \text{Mn}$ 43 : 0 : 1
B) Wie A) nur Molybdat um $1/4$ vermindert	$3 [\text{NH}_4]_2 \text{Mn}] \text{O}, \text{MnO}_2, 9 \text{MoO}_3$ + 6 $\text{H}_2\text{O}$	60 : 0 : 1

Darstellungsmethoden	Formeln	Verhältnis der basischen Bestandteile
c) Aus $[\text{NH}_4]_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24}$ und $\text{Mn Cl}_2$ mit $\text{K}_2 \text{S}_2 \text{O}_8$ oxydiert	$3 [ [\text{NH}_4]_2 \text{K}_2 \text{Mn} ] \text{O}, \text{MnO}_2, 9 \text{MoO}_3 + 7 \text{H}_2 \text{O}$	45 : 3 : 1
ca) Aus der Mutterlauge von c) auskristallisiert	$3 [ [\text{NH}_4]_2 \text{Mn} ] \text{O}, \text{MnO}_2, 9 \text{MoO}_3 + 6 \text{H}_2 \text{O}$	81 : 0 : 1
d) Aus $\text{K}_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24}$ und $\text{Mn Cl}_2$ mit $\text{K}_2 \text{S}_2 \text{O}_8$ oxydiert	$3 [ \text{K}_2 \text{Mn} ] \text{O}, \text{MnO}_2, 9 \text{MoO}_3 + 6 \text{H}_2 \text{O}$	0 : 24,5 : 1

Bei der Oxydation mit Persulfaten werden also durchwegs zu derselben Reihe gehörende Körper erhalten.

### III. Reduktion von Gemischen von Paramolybdaten und Kaliumpermanganat mit schwefliger Säure.

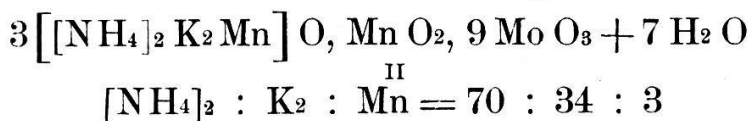
#### A. Mit wässriger schwefliger Säure.

309 gr Ammoniumparamolybdat ( $[\text{NH}_4]_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} + 4 \text{aq.}$ ) in bei  $70-80^\circ$  gesättigter wässriger Lösung wurden mit einer bei derselben Temperatur gesättigten wässrigen Lösung von 55 gr Kaliumpermanganat versetzt und unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur, solange wässrige schweflige Säure hinzugegeben, bis die ursprüngliche Färbung des Permanganates verschwunden und ein orangeroter Farbton eingetreten war.

Bei geringem Abkühlen schieden sich aus dieser Lösung sofort orangerote, kleine gut ausgebildete Kristalle aus, während die darüber stehende Lösung schliesslich nur noch ganz schwach rot gefärbt war. Sie ergab beim Eindampfen weisse Nadeln, d. h. saures Molybdat, welches nicht weiter untersucht wurde.

#### Zusammensetzung des Körpers.

Das abgesaugte mit wenig Wasser gewaschene, lufttrockene, rote Produkt hatte die Zusammensetzung:



An-gewandte Substanz in gr	Gefunden in gr	Gefunden in Prozenten	Mittel
0.8776	titriert	6.10 [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O	6.08 [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O
0.9293	»	6.07 »	
1.0287	0.0960 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.04 K <sub>2</sub> O	5.32 K <sub>2</sub> O
0.7314	0.0762 »	5.59 »	
1.1029	0.8333 MoO <sub>3</sub>	75.68 MoO <sub>3</sub>	75.87 MoO <sub>3</sub>
0.5131	0.3902 »	76.06 »	
0.3656	titriert	5.08 MnO <sub>2</sub>	5.07 MnO <sub>2</sub>
0.3891	»	5.06 »	
1.1029	0.0536 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.86 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.81 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 5.50 MnO <sub>2</sub> = 0.34 MnO
0.5131	0.0245 »	4.77 »	

Molekularverhältnisse.

[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O	:	K <sub>2</sub> O	:	MnO	:	MnO <sub>2</sub>	:	MoO <sub>3</sub>	:	H <sub>2</sub> O
0.1169	:	0.0566	:	0.0048	:	0.0583	:	0.5268	:	0.4061
			0.1783							
			3		:		1		:	
					:		9		:	
					:		7			

	Berechnet für		Gefunden
<sup>35</sup> / <sub>18</sub> [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O	101.11	5.95	6.08
<sup>17</sup> / <sub>18</sub> K <sub>2</sub> O	88.80	5.23	5.32
<sup>3</sup> / <sub>36</sub> MnO	5.94	0.35	0.34
MnO <sub>2</sub>	87.00	5.10	5.07
9 MoO <sub>3</sub>	1296.00	76.01	75.82
7 H <sub>2</sub> O	126.00	7.39	7.39 a. d. Diff.
	1075.89	100.06	

Auch dieser Körper gehört also derselben Reihe wie die oben beschriebenen Verbindungen an.

### Umkristallisation des Körpers.

Für die Beurteilung der Natur der vorliegenden Verbindungen ist die Beständigkeit des als «sauer» zu betrachtenden Gesamtkomplexes  $\text{MnO}_2, 9\text{MoO}_3$  von Interesse und da hier, im Gegensatz zu den Ergebnissen früherer Versuche, grössere Mengen des Ausgangsproduktes mit Leichtigkeit erhalten werden konnten, war es möglich, durch Umkristallisation und Untersuchung der einzelnen Anschüsse festzustellen, ob überhaupt, und eventuell in welchem Sinne, eine derartige Verschiebung eintrete. Aus diesem Grunde wurde eine grössere Menge des Körpers in Wasser von  $70\text{--}80^\circ$  gelöst und die sich nach einander ausscheidenden Fraktionen untersucht.

#### Analysenergebnisse.

	Angewandte Substanz in gr	Gefunden in gr	Prozente
Fraktion 1	0.7381	titriert	5.48 $[\text{NH}_4]_2\text{O}$
	0.7465	0.0936 $\text{K}_2\text{S O}_4$	6.77 $\text{K}_2\text{O}$
	0.7026	0.0347 $\text{Mn}_3\text{O}_4$	4.94 $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 5.63 \text{MnO}_2$ = 0.49 $\text{MnO}$
	0.7026	0.5372 $\text{MoO}_3$	76.46 $\text{MoO}_3$
	0.3377	titriert	5.03 $\text{MnO}_2$
Fraktion 2 <sup>1)</sup>	0.7467	titriert	5.74 $[\text{NH}_4]_2\text{O}$
	1.1070	0.0931 $\text{K}_2\text{S O}_4$	4.54 $\text{K}_2\text{O}$
	0.4678	0.0230 $\text{Mn}_3\text{O}_4$	4.86 $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 5.54 \text{MnO}_2$ = 0.42 $\text{MnO}$
	0.4078	0.3598 $\text{MoO}_3$	76.91 $\text{MoO}_3$
	0.3377	titriert	5.02 $\text{MnO}_2$
Fraktion 4	a. 0.8309	titriert	8.58 $[\text{NH}_4]_2\text{O}$ = 8.53 $[\text{NH}_4]_2\text{O}$
	b. 0.4000	»	8.48 »
	a. 1.2374	0.0623 $\text{Mn}_3\text{O}_4$	5.03 $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 4.93 \text{Mn}_3\text{O}_4 = 5.64 \text{MnO}_2$ = 0.42 $\text{MnO}$
	b. 0.7351	0.0358 »	4.87 $\text{Mn}_3\text{O}_4$
	a. 1.2374	0.9702 $\text{MoO}_3$	78.40 $\text{MoO}_3$ = 78.34 $\text{MoO}_3$
	b. 0.2864	0.2342 »	78.28 »
	a. 0.5355	titriert	5.23 $\text{MnO}_2$ = 5.12 $\text{MnO}_2$
	b. 0.2864	»	5.01 »

<sup>1)</sup> Fraktion 2 und 3 sind identisch.  
Bern. Mitteil. 1904.

Molekularverhältnisse:

	$[\text{NH}_4]_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} : \text{MnO} : \text{MnO}_2 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O}$					
Fraktion 1.	0.1054	: 0.072	: 0.0070	: 0.0578	: 0.5309	: 0.3144
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>					
	0.1844					
	3 : 1 : 9 : 6					
Fraktion 2.	0.1106	: 0.0483	: 0.0071	: 0.0577	: 0.5341	: 0.3944
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>					
	0.1660					
	3 : 1 : 9 : 6					
Fraktion 4.	0.1640	: 0	: 0.0059	: 0.0588	: 0.5440	: 0.4161
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>					
	0.1699					
	3 : 1 : 9 : 7					

Daraus resultieren die Formeln:

		Verhältnis der Basen	Berechnet für		Gefunden		
Anschluss 1	3 $[\text{NH}_4]_2\text{K}_2\text{Mn}]_2\text{O}$ , $\text{MnO}_2$ , $9\text{MoO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	$\frac{\text{II}}{\text{I}}$ [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> : K <sub>2</sub> : Mn = 63 : 42 : 4 15.7 : 10.5 : 1	$3 \frac{21}{37} [\text{NH}_4]_2\text{O}$	86.40	5.11	5.48	
		$3 \frac{14}{37} \text{K}_2\text{O}$	106.72	6.31	6.77		
		$\frac{4}{37} \text{MnO}$	7.89	0.47	0.49		
		MnO <sub>2</sub>	87	5.14	5.03		
		9 MoO <sub>3</sub>	1296	76.59	76.46		
		6 H <sub>2</sub> O	108	6.38	5.77 a. d. Diff.		
		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	1692.01	100.00			
		Anschluss 2	$\frac{\text{II}}{\text{I}}$ [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> : K <sub>2</sub> : Mn = 33 : 15 : 2 16.5 : 7.5 : 1	$3 \cdot \frac{11}{17} [\text{NH}_4]_2\text{O}$	100.94	5.99	5.74
				$3 \cdot \frac{5}{17} \text{K}_2\text{O}$	82.91	4.92	4.54
				$\frac{2}{17} \text{MnO}$	8.35	0.49	0.52
MnO <sub>2</sub>	87			5.17	5.02		
9 MoO <sub>3</sub>	1296			77.00	76.91		
6 H <sub>2</sub> O	108			6.42	7.27 a. d. Diff.		
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	1683.21			99.99			

Verhältnis der der Basen		Berechnet für		Gefunden	
Anschluss 4	$\frac{3 \left[ \left[ \text{NH}_4 \right]_2 \text{Mn} \right] \text{O}, \text{Mn O}_2, 9 \text{ Mo O}_3}{+ 7 \text{ H}_2 \text{ O}}$ $\frac{\text{II}}{\text{I}} \text{Mn} =$ $\left[ \text{NH}_4 \right]_2 : \text{K}_2 : \text{Mn} =$ $27,3 : 0 : 1$	$3 \frac{31}{34} \left[ \text{NH}_4 \right]_2 \text{ O}$	142.23	8.57	8.53
		$\frac{2}{17} \text{ Mn O}$	8.35	0.50	0.42
		Mn O <sub>2</sub>	87.00	5.24	5.12
		9 . Mo O <sub>3</sub>	1296.00	78.09	78.34
		7 . H <sub>2</sub> O	126.00	7.60	7.58 a. d. Diff.
			1659.58	100.00	

Diese Ergebnisse lassen erkennen, dass bei der fraktionierten Umkristallisation des Körpers:

1. Das Verhältnis von Mangandioxyd zu Molybdäntrioxyd keine Verschiebung erleidet, der saure Gesamtkomplex also unter den geschilderten Bedingungen sehr beständig ist.
2. Die Acidität des sauren Gesamtkomplexes unverändert bleibt.
3. Eine Verschiebung des Verhältnisses der basischen Bestandteile zu einander in dem Sinne stattfindet, dass die ersten Anschüsse kaliumreicher werden, der letzte jedoch kaliumfrei wird.
4. Die Verbindung sich demnach in der Tat wie eine «isomorphe» Mischung eines Ammonium- Kalium- und Manganosalzes eines beständigen sauren Komplexes  $\text{Mn O}_2 \cdot 9 \text{ Mo O}_3$  verhält.
5. Dass infolge des geringen Löslichkeitsunterschiedes der Ammoniumverbindung und Manganverbindung dieses sauren Complexes die Darstellung eines alkalifreien Manganpermanganimolybdates auf diesem Wege nicht gelingt.
6. Es konnte des weitern festgestellt werden, dass mit Steigerung des Ammoniumgehaltes eine intensivere Dunkelfärbung der verschiedenen Anschüsse stattfindet.

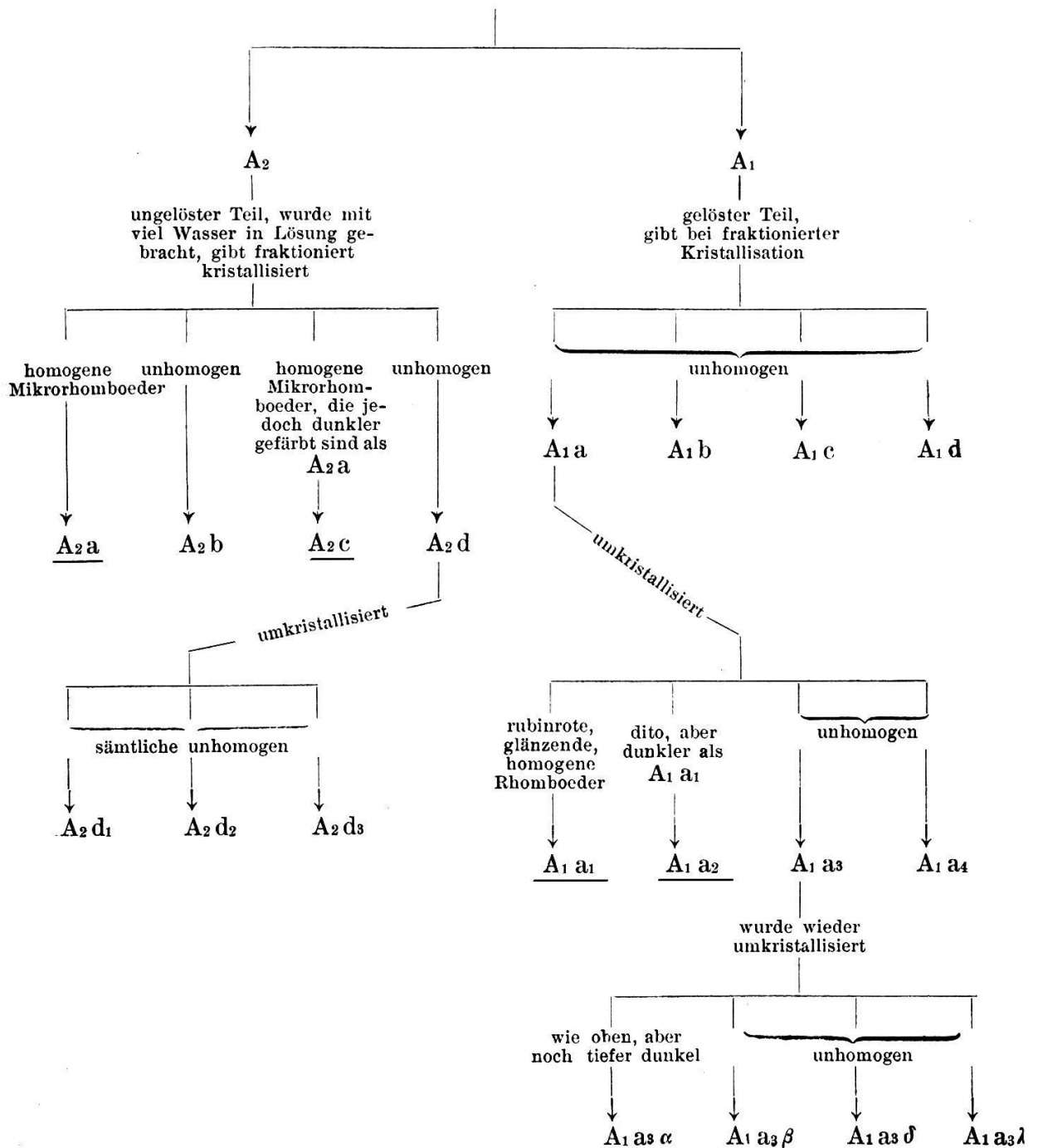
*B. Mit gasförmigem Schwefeldioxyd.*

Arbeitet man im übrigen unter den auf Seite 39 beschriebenen Bedingungen, benutzt aber zur Reduktion des Gemenges von Ammoniumparamolybdat und Kaliumpermanganat, gasförmiges Schwefeldioxyd, so bleibt die Konzentration des Gemenges

natürlich erhalten und es scheidet sich hier sofort das Reaktionsprodukt als mikrokristallinischer, dunkelbrauner Niederschlag aus.

Bei mikroskopischer Untersuchung erwies sich derselbe jedoch als nicht ganz rein und wurde deswegen aus bei 70° gesättigter Lösung umkristallisiert, wobei nach folgendem Schema gearbeitet wurde:

Das Ausgangsmaterial A\*\*) besteht hauptsächlich aus sternförmig angeordneten, rhombischen Kristallaggregaten, die, bei gleichmässiger Dicke, bald hell, bald dunkelrot gefärbt und mit weissen Nadeln untermischt sind. Es wird mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Menge siedenden Wassers behandelt und ergibt:



\*\*) Nur die unterstrichenen homogenen Anschüsse wurden analysiert.

Die Ergebnisse finden sich in den folgenden Tabellen zusammengestellt, in welchen die Fraktionen nach dem Grade ihrer Löslichkeit aufeinander folgen.

Analysenresultate.

	An- gewandte Substanz in gr	Gefunden in gr	Prozente	Mittel
Fraktion A <sub>2a</sub>	0.9993	titriert	4.29 [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O	4.28 [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O
	0.5989	»	4.27 »	
	0.7306	0.1205 K <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	8.90 K <sub>2</sub> O	9.05 K <sub>2</sub> O
	0.6666	0.1136 »	9.21 »	
	1.2418	0.0525 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.22 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.44 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 5.06 Mn O <sub>2</sub>
	2.9514	0.1374 »	4.66 »	
	1.2418	0.9304 Mo O <sub>3</sub>	74.92 Mo O <sub>3</sub>	75.16 Mo O <sub>3</sub>
	0.8313	0.6268 »	75.40 »	
	0.6937	titriert	5.06 Mn O <sub>2</sub>	5.05 Mn O <sub>2</sub>
	0.4771	»	5.04 »	
Fraktion A <sub>2c</sub>	0.7754	titriert	7.03 [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O	7.03 [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O
	0.7206	0.0640 K <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	4.79 K <sub>2</sub> O	4.79 K <sub>2</sub> O
	0.4718	titriert	5.02 Mn O <sub>2</sub>	5.02 Mn O <sub>2</sub>
	0.9625	0.0431 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.47 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.47 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 5.02 Mn O <sub>2</sub>
	0.9625	0.7397 Mo O <sub>3</sub>	76.85 Mo O <sub>3</sub>	76.85 Mo O <sub>3</sub>
Fraktion A <sub>1a1</sub>	0.7428	titriert	4.62 [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O	4.60 [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O
	0.3733	»	4.59 »	
	0.5352	0.0917 K <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	9.25 K <sub>2</sub> O	9.27 K <sub>2</sub> O
	1.2177	0.2094 »	9.29 »	
	0.5972	titriert	5.07 Mn O <sub>2</sub>	5.00 Mn O <sub>2</sub>
	1.0676	»	4.94 »	
	1.2177	0.0526 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.32 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.40 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 5.02 Mn O <sub>2</sub>
	0.8407	0.0377 »	4.48 »	
	0.8642	0.6534 Mo O <sub>3</sub>	75.60 Mo O <sub>3</sub>	75.50 Mo O <sub>3</sub>
	0.8407	0.6339 »	75.40 »	



	An- gewandte Substanz in gr	Gefunden in gr	Prozente	Mittel
Fraktion A <sub>2</sub> a <sub>2</sub>	0.6482	titriert	4.96 [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O	4.96 [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O
	0.7092	0.1170 K <sub>1</sub> S O <sub>4</sub>	8.92 K <sub>2</sub> O	8.92 K <sub>2</sub> O
	0.7986	titriert	5.12 Mn O <sub>2</sub>	5.12 Mn O <sub>2</sub>
	0.7086	0.0318 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.48 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.48 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 5.11 Mn O <sub>2</sub>
	0.7086	0.5351 Mo O <sub>3</sub>	75.51 Mo O <sub>3</sub>	75.51 Mo O <sub>3</sub>
Fraktion A <sub>1</sub> a <sub>3</sub> α	1.2216	titriert	6.23 [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O	6.23 [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O
	0.6624	0.0642 K <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	5.23 K <sub>2</sub> O	5.23 K <sub>2</sub> O
	0.6995	titriert	5.03 Mn O <sub>2</sub>	5.03 Mn O <sub>2</sub>
	0.8471	0.0371 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.37 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.37 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 4.98 Mn O <sub>2</sub>
	0.8471	0.6535 Mo O <sub>3</sub>	77.14 Mo O <sub>3</sub>	77.14 Mo O <sub>3</sub>

Molekularverhältnisse:

	[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	MnO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Fraktion A <sub>2</sub> a:	0.0823	0.0964	0	0.0580	0.5220	0.350
	0.1787					
	3			1	9	6
Fraktion A <sub>2</sub> c:	0.1352	0.0510	0	0.0577	0.5336	0.356
	0.1862					
	3			1	9	6
Fraktion A <sub>1</sub> a <sub>1</sub> :	0.0880	0.099	0	0.0575	0.524	0.3045
	0.1870					
	3			1	9	6
Fraktion A <sub>1</sub> a <sub>2</sub> :	0.0954	0.0949	0	0.0592	0.5243	0.314
	0.1903					
	3			1	9	6
Fraktion A <sub>1</sub> a <sub>3</sub> α:	0.120	0.0559	0	0.0578	0.5356	0.360
	0.1759					
	3			1	9	6

		Berechnet für		Gefunden	
Fraktion A <sub>2a</sub>	II [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> :K <sub>2</sub> :Mn 12 : 15 : 0	<sup>12</sup> / <sub>9</sub> [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O	69.30	4.05	4.28
		<sup>15</sup> / <sub>9</sub> · K <sub>2</sub> O	156.60	9.12	9.06
		Mn O <sub>2</sub>	87.00	5.06	5.05
		9 Mo O <sub>3</sub>	1296	75.53	75.16
		6 H <sub>2</sub> O	108	6.29	6.45 a. d. Diff.
			1716.9	100.04	
Fraktion A <sub>2C</sub>	II [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> :K <sub>2</sub> :Mn 60 : 21 : 0	<sup>60</sup> / <sub>27</sub> [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O	115.5	6.87	7.03
		<sup>21</sup> / <sub>27</sub> K <sub>2</sub> O	73.1	4.35	4.79
		Mn O <sub>2</sub>	87.00	5.18	5.02
		9 Mo O <sub>3</sub>	1296.00	77.16	76.85
		6 H <sub>2</sub> O	108	6.43	6.31 a. d. Diff.
			1679.6	99.99	
Fraktion A <sub>1a1</sub>	II [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> :K <sub>2</sub> :Mn 24 : 27 : 0	<sup>24</sup> / <sub>17</sub> [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O	73.4	4.05	4.60
		<sup>27</sup> / <sub>17</sub> K <sub>2</sub> O	149.3	9.06	9.27
		Mn O <sub>2</sub>	87.0	5.06	5.00
		9 Mo O <sub>3</sub>	1296	75.53	75.50
		6 H <sub>2</sub> O	108	6.25	5.66 a. d. Diff.
			1713.7	99.95	
Fraktion A <sub>1a2</sub>	II [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> :K <sub>2</sub> :Mn 3 : 3 : 0	<sup>3</sup> / <sub>2</sub> [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O	78.00	4.56	4.96
		<sup>3</sup> / <sub>2</sub> K <sub>2</sub> O	141.00	8.24	8.92
		Mn O <sub>2</sub>	87.00	5.20	5.15
		9 Mo O <sub>3</sub>	1296	75.76	75.51
		6 H <sub>2</sub> O	108	6.02	5.46 a. d. Diff.
			1710.00	99.78	

		Berechnet für		Gefunden	
Fraktion A <sub>1a3α</sub>	[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> : K <sub>2</sub> : Mn 45 : 21 : 0	<sup>45</sup> / <sub>22</sub> [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O	106.4	6.30	6.23
		<sup>21</sup> / <sub>22</sub> K <sub>2</sub> O	89.7	5.32	5.23
		Mn O <sub>2</sub>	87	5.15	5.03
		9 Mo O <sub>3</sub>	1296	76.82	77.14
		6 H <sub>2</sub> O	108	6.41	6.46 a. d. Diff.
			1687.1	100.00	

Aus diesen Ergebnissen lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen ziehen:

1. Arbeitet man mit der, zweifelsohne intensiver wirkenden gasförmigen schwefligen Säure, so sind die entstehenden Verbindungen auch von dem allgemeinen Typus:

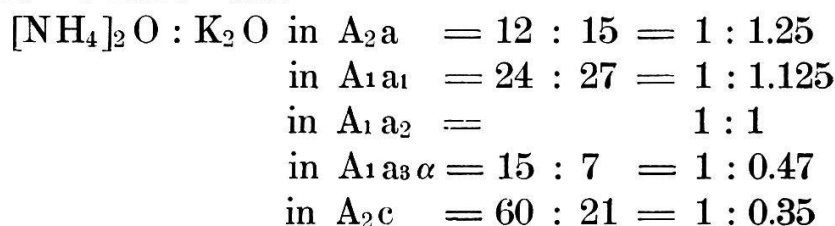


Es gelingt aber auf diesem Wege, das Manganoxyd vollständig als basisbildenden Bestandteil zu eliminieren.

2. Mit zunehmender Löslichkeit vermindert sich auch der Kaliumgehalt der einzelnen Fraktionen.

Nach ihrer Löslichkeit geordnet, ergab sich nämlich folgendes:

Es verhalten sich



3. Die Beständigkeit des sauren Gesamtkomplexes tritt auch hier wieder deutlich hervor.

#### IV. Einwirkung von Wasserstoffdioxyd auf ein Gemisch von Natriumparamolybdat und Manganochlorid.

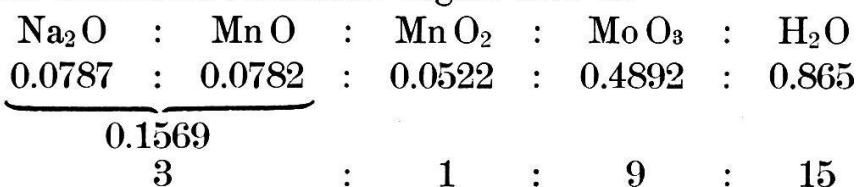
Infolge der leichten Zersetzlichkeit des Natriumparamolybdates in Trimolybdat, ist es am zweckmässigsten, folgendermassen zu verfahren: 70 gr Natriumparamolybdat werden allmählich unter stetigem Rühren in 400 ccm Wasser von 70—80°

gelöst, wobei keine sichtbare Zersetzung stattfindet. Hierauf werden 120 ccm einer Manganochloridlösung, die im Liter 79.61 gr wasserfreies Salz enthält, hinzugefügt, wobei wieder Gelbfärbung der Flüssigkeit eintritt. Nun werden 200 ccm  $3\frac{1}{2}$  Wasserstoffdioxyd hinzugesetzt und zum starken Sieden erhitzt, wobei sich gelbes Manganomolybdat aus der anfangs vollständig klaren Lösung abscheidet, während die Lösung mehr und mehr einen vollständig dunkelroten Farbton annimmt. In der Siedehitze wird von dem Manganomolybdat abfiltriert und die fast schwarzrote Lösung auf dem Wasserbade zur Sirupkonsistenz eingedampft. Nach dem Abkühlen des Sirupes erstarrte dieser zu einem dunkelroten Kristallbrei. Die Kristalle wurden durch Absaugen von der noch anhaftenden Mutterlauge befreit und auf Ton getrocknet. So dargestellt, erweist sich der Körper als aus dunkelroten, mikroskopischen Rhomboedern bestehend.

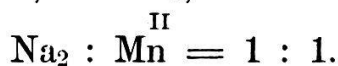
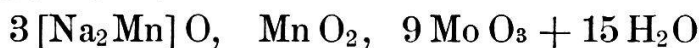
Analysenresultate.

An-gewandte Substanz in gr	Gefunden in gr	Prozente	Mittel
0.7663	0.1391 Na <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	4.93 Na <sub>2</sub> O	4.88 Na <sub>2</sub> O
1.2306	0.2184 »	4.85 »	
1.2306	0.1091 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8.86 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8.86 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 10.09 Mn O <sub>2</sub>
0.5586	0.3943 Mo O <sub>3</sub>	70.59 Mo O <sub>3</sub>	= 5.55 Mn O
1.2306	0.8652 »	70.30 »	70.45 Mo O <sub>3</sub>
0.4156	titriert	4.62 Mn O <sub>2</sub>	4.54 Mn O <sub>2</sub>
0.7632	»	4.46 Mn O <sub>2</sub>	

Das Molekularverhältnis ergibt sich zu



und somit die Formel



	Berechnet für		Gefunden
$\frac{3}{2}$ Na <sub>2</sub> O	93	5.02	4.88
$\frac{3}{2}$ Mn O	106.5	5.75	5.55
Mn O <sub>2</sub>	87	4.69	4.54
9 Mo O <sub>3</sub>	1296	69.95	70.45
15 H <sub>2</sub> O	270	14.58	14.58 a. d. Diff.
	1852.5	99.99	

Diese Verbindung ist also ein Natriummanganomanganimolybdat, welches bislang unbekannt war, da Péchard<sup>1)</sup> lediglich die Verbindung 3 Na<sub>2</sub> O, Mn O<sub>2</sub>, 12 Mo O<sub>3</sub> + 13 H<sub>2</sub> O beschreibt, deren Existenz aber ebenfalls aus den von Friedheim und Samelson<sup>2)</sup> angegebenen Gründen zu bezweifeln ist.

*Umsetzung von Natriummanganomanganimolybdat*

3 [Na<sub>2</sub> Mn] O, Mn O<sub>2</sub>, 9 Mo O<sub>3</sub> + 15 H<sub>2</sub> O mit Kaliumchlorid.

5 gr der Natriumverbindung wurden in Wasser zu einer 10% Lösung aufgelöst und mit 25 ccm einer 10 % Kaliumchloridlösung versetzt. Nach 15 stündigem Stehen wurden die ausgeschiedenen orange-gelben mikrokristallischen Kristalle von der fast farblosen Mutterlauge getrennt und auf Ton getrocknet.

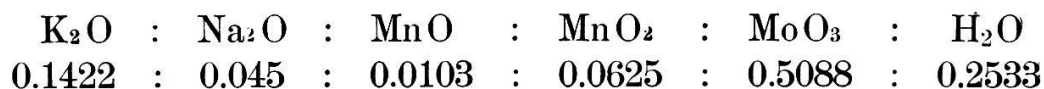
Analysenergebnisse.

An-gewandte Substanz in gr	Gefunden in gr	Prozente	Mittel
0.4279	0.1113 gr K <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	13.48 K <sub>2</sub> O	13.38 K <sub>2</sub> O
0.4279	0.0254 Na <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	2.73 Na <sub>2</sub> O	
0.5375	0.1604 K <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> = 0.2230 Ba S O <sub>4</sub> (indirekt)	13.28 K <sub>2</sub> O 2.86 Na <sub>2</sub> O	2.79 Na <sub>2</sub> O
0.4279	0.0238 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5.56 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5.43 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 6.25 Mn O <sub>2</sub> = 0.64 Mn O
0.9740	0.0516 »	5.30 »	
0.4279	0.3152 Mo O <sub>3</sub>	73.33 Mo O <sub>3</sub>	73.19 Mo O <sub>3</sub>
0.9740	0.7115 »	73.05 »	
0.2592	titriert	5.45 Mn O <sub>2</sub>	5.44 Mn O <sub>2</sub>
0.3169	»	5.43 »	

<sup>1)</sup> Péchard. Vgl. Dammer, Handbuch d. anorg. Chemie, Ergänzungsband S. 938.

<sup>2)</sup> Friedheim und Samelson. Zeitschrift für anorg. Chemie Bd. 24 S. 109.

Das Molekularverhältnis ist also:

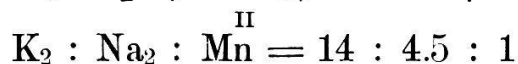


0.1950

3

: 1 : 8 : 4

und die Formel



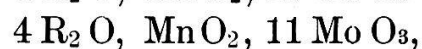
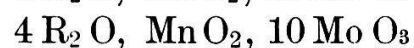
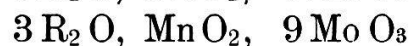
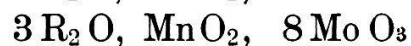
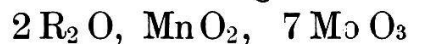
	Berechnet für		Gefunden
$3 \frac{14}{19} \text{K}_2 \text{O}$	207.8	13.21	13.38
$\frac{13}{19} \text{Na}_2 \text{O}$	42.41	2.70	2.79
$\frac{3}{19} \text{MnO}$	11.21	0.71	0.64
$\text{MnO}_2$	87	5.53	5.44
$8 \text{MoO}_3$	1152	73.22	73.19
$4 \text{H}_2\text{O}$	72	4.58	4.56 a. d. Diff.
	1572.42	99.95	

Auch diese Verbindung war bislang unbekannt.

### V. Physikalischer Teil.

Bereits von Friedheim und Samelson<sup>1)</sup> ist darauf hingewiesen worden, dass in der Zusammensetzung der Permanganmolybdate äusserst auffällige Regelmässigkeiten auftreten.

Wir kennen nunmehr die folgenden Reihen:



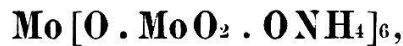
<sup>1)</sup> Friedheim und Samelson. Zeitschr. für anorg. Chemie Bd. 34 S. 65.

wo R sein kann K oder  $\text{NH}_4$ , bzw. K und  $\text{Mn}^{\text{II}}$  oder  $\text{NH}_4$  und  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , bzw. K und  $\text{NH}_4$  und  $\text{Mn}^{\text{II}}$ .

In dieser Arbeit ist die grosse Beständigkeit der Verbindungen der Nonoreihe nachgewiesen worden, während für diejenige der übrigen Reihen ähnliche Untersuchungen noch ausstehen.

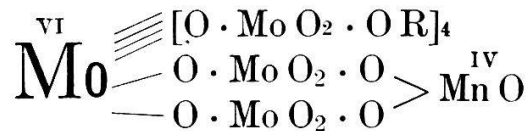
Sämtliche Körper entstehen, worauf schon bereits Friedheim und Samelson hingewiesen haben, aus sauren Molybdaten, müssen also wahrscheinlich in ihrer Konstitution zu diesen und zwar vor allen Dingen zu dem Ammoniumparamolybdat in naher Beziehung stehen.

Dieses kann nach einem Vorschlage Geuthers<sup>1)</sup>, der gänzlich in Vergessenheit geraten zu sein scheint, betrachtet werden als

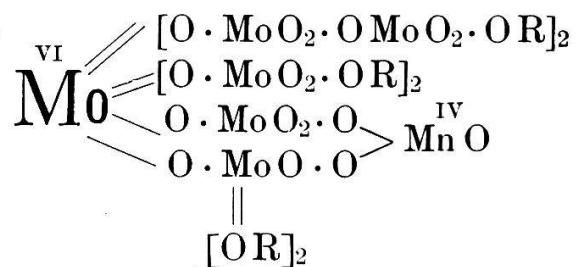
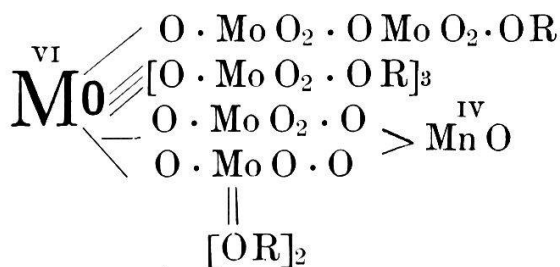


würde also das normale Ammoniumsalz einer nicht existenzfähigen sechsbasischen Säure sein.

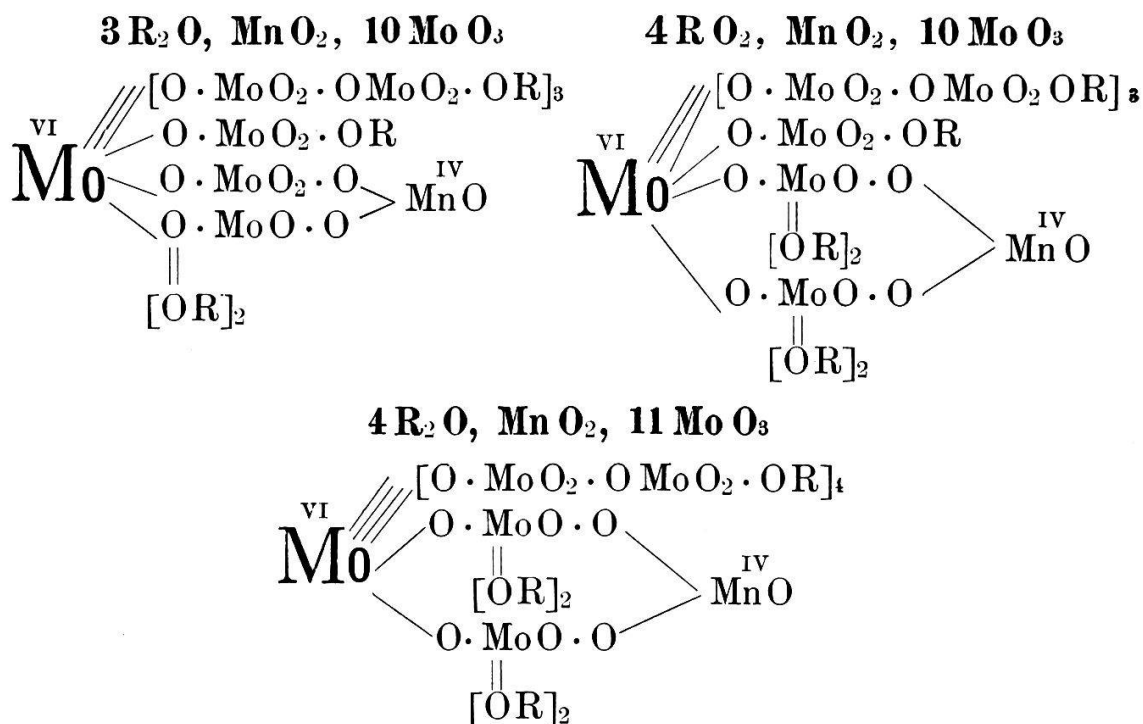
Die Verbindung der ersten Reihe könnte dann



sein, und es lassen sich die Konstitutionen der übrigen etwa wie folgt denken.



1) Vergleiche dessen Lehrbuch der Chemie, gegründet auf der Wertigkeit der Elemente. Jena 1870. S. 614.



Dann würden sämtliche Verbindungen sich auf verschiedene, aber stets sechsbasische Säuren mit 7, 8, 9, 10 und 11 Molekülen Molybdäntrioxyd zurückführen lassen. Hierfür müsste die Bestimmung der Leitfähigkeit einen Anhalt ergeben.

Über diesbezügliche Versuche wird im folgenden berichtet: Die Bestimmung der Leitfähigkeit erfolgte nach der Ostwaldschen Methode für die Verdünnungen 128 bis 1024. Die Ermittlung der Werte für die Verdünnungen 32 und 64 resp. 128 geschahen auf graphischem Wege, indem nicht, wie allgemein üblich, die Verdünnung als Abszisse und die Leitfähigkeit als Ordinate, sondern deren Logarithmen auf Millimeterpapier aufgetragen wurden (s. graphische Reduktionstafel).

Verbindet man die Schnittpunkte von Abszisse und Ordinate, d. h. die für die molekulare Leitfähigkeit jedes Körpers in bestimmter Verdünnung ermittelte Grösse miteinander, so stellt die Verbindungslinie von 128 bis 512 eine Gerade dar, durch deren Verlängerung man die Werte für  $\mu$  32 und  $\mu$  64 resp. 128 annähernd aus der Tafel ablesen kann. Die so ermittelten Werte sind in der folgenden Tabelle mit \* bezeichnet.



Temperatur = 18 ° C.

S = Verdünnung;  $\mu$  = molekulare Leitfähigkeit.

$\lambda$  =  $\mu$  1024 —  $\mu$  32.

S	$\frac{1}{6}$ 3[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O, 7MoO <sub>3</sub> + 4H <sub>2</sub> O	$\frac{1}{4}$ 2[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> , 7MoO <sub>3</sub> + 5H <sub>2</sub> O	$\frac{1}{6}$ 3[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> , 9MoO <sub>3</sub> + 7H <sub>2</sub> O	$\frac{1}{6}$ 3[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> , 10MoO <sub>3</sub> + 6H <sub>2</sub> O	$\frac{1}{8}$ 4[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> , 10MoO <sub>3</sub> + 5H <sub>2</sub> O	$\frac{1}{8}$ 4[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> , 11MoO <sub>3</sub> + 8H <sub>2</sub> O
16	$\mu$ 105.12	$\mu$ —	$\mu$ —	$\mu$ —	$\mu$ —	$\mu$ —
32	121.44	87.70*	82.09*	75.90*	67.90*	68.55*
64	135.40	98.19*	92.47*	86.30*	76.63*	76.91*
128	147.65	110.30*	103.27	95.41	86.56	88.02
256	156.52	120.07	117.22	106.46	97.73	99.50
512	164.20	132.66	130.45	121.00	108.83	113.80
1024	179.62	149.04	149.66	140.08	130.83	130.04
2048	—	169.79	—	168.55	—	143.86
$\lambda$	58.18	61.34	67.57	64.18	62.93	61.49

Aus dieser Darstellung ergibt sich, dass der durchschnittliche Wert ungefähr 60 ist, also nach der Ostwald-Waldenschen Valenzregel einer sechsbasischen Säure entspricht und die oben gemachten Voraussetzungen somit bestätigt.

# Graphische Reduktionstabelle.

