Zeitschrift: Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Bern
Herausgeber: Naturforschende Gesellschaft Bern
Band: - (1904)
Heft: 1565-1590

Artikel: Über Permanganmolybdate
Autor: Friedheim, C. / Allemann, O.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-319139

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

C. Friedheim und O. Allemann.

Über Permanganmolybdate.

(Eingereicht den 18. Febr. 1904.)

Durch Untersuchungen von Struve[1]), Péchard[2]), Rosenheim und Itzig[3]) sowie von Friedheim und Samelson[4]) 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 wässeriger Lösungen von Para- oder Trimolybdaten mit den frisch gefällten Oxydhydraten des Aluminiums, Chroms und Eisens Verbindungen von dem allgemeinen Typus:

$$3\,R^{I}_{2}O,\ R^{III}_{2}O_3,\ 12\,MoO_3 + x\,H_2O,$$

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

$$5\,R^{I}_{2}O,\ Mn_2O_3,\ 16\,MoO_3 + 12\,H_2O$$

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

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

[1]) Struve. Petersbg. Akad. Ber. 12, 142 und Journ. pr. Chem. (1854) 61. 449.

[2]) Péchard. Compt. rend. 125, 29—31.

[3]) Rosenheim und Itzig. Zeitschr. für anorg. Chemie (1898) Bd. 16 S. 76.

[4]) 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:

$$3R_2^{I}O,\ MnO_2,\ 12MoO_3 + xH_2O.$$

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

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

$$2[NH_4]_2O,\ K_2O,\ Mn_2O_3,\ 10MoO_3 + 5H_2O$$

und durch Umsetzung desselben mit Kaliumchlorid einen solchen

$$2K_2O,\ MnO_2,\ 8MoO_3 + 5H_2O.$$

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

[1]) l. c.
[2]) 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[1]) 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 ½ % Wasserstoffdioxyd die Verbindung

$$3[NH_4]_2O,\ MnO_2,\ 9MoO_3 + 7H_2O,$$

bei solcher von 18 % Wasserstoffdioxyd der Körper

$$2[NH_4]_2O,\ MnO_2,\ 7MoO_3 + 5H_2O.$$

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 MnO_2 oder Mn_2O_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 % Wasserstoffsuperoxyd eine Verbindung, die das Verhältnis $MnO : MnO_2 =$

[1]) Muthmann und Nagel. Zeitschr. für anorg. Chemie. Bd. 17 S. 73.

0.021 : 0.05 also weder Mn_2O_3 noch MnO_2 enthält, deren Molekularverhältnisse sich aber wie folgt berechnen:

$$[NH_4]_2O : MnO : MnO_2 : MoO_3 : H_2O$$
$$\underbrace{0.172 : 0.02}_{0.192} : 0.05 : 0.539 : 0.42$$
$$4 : 1 : 11 : 8$$

was zu der Formel

$$4\left[[NH_4]_2Mn\right]O,\ MnO_2,\ 11\,MoO_3 + 8\,H_2O$$
$$[NH_4]_2O : MnO = 8 : 1$$

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 «NH_4 oder 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:

$$4\left[[NH_4]_2Mn\right]O,\ MnO_2,\ 10\,MoO_3 + 16\,H_2O$$
$$[NH_4]_2O : MnO = 17 : 3.$$

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

$2\,[NH_4]_2O,\ MnO_2,\ 7\,MoO_3$
$3\,[NH_4]_2O,\ MnO_2,\ 9\,MoO_3$
$4\,[(NH_4)_2Mn]O,\ MnO_2,\ 10\,MoO_3;\ [NH_4]_2O : MnO = 17 : 3$
$4\,[(NH_4)_2Mn]O,\ MnO_2,\ 11\,MoO_3;\ [NH_4]_2 : MnO = 8 : 1.$

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

aus Kaliumparamolybdat, Manganochlorid und $2^1/_2$ % Wasserstoffdioxyd

$$3\,K_2O,\ MnO_2,\ 8\,MoO_3 + 3\,H_2O$$

und mit 3 % Wasserstoffdioxyd

$$4\,[K_2Mn]O,\ MnO_2,\ 11\,MoO_3 + 7\,H_2O$$
$$K_2O : MnO = 8 : 1.$$

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

$$3K_2O,\ MnO_2,\ 8MoO_3 + 3H_2O$$

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

$$2[NH_4]_2O,\ K_2O,\ Mn_2O_3,\ 10MoO_3 \text{ mit Kaliumchlorid.}$$

«Hierbei tritt — nach Rosenheim und Itzig — einmal ein Übergang von Mn_2O_3 in MnO_2 im Sinne der folgenden Gleichung ein:

$$2[NH_4]_2O,\ K_2O,\ Mn_2O_3,\ 10MoO_3 + 4KCl =$$
$$3K_2O,\ MnO_2,\ 8MoO_3 + 4NH_4Cl + MnO,\ 2MoO_3.$$

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[1]) 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.»

---

[1]) Ullik, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissenschaften 55, 1867 und 57, 1869.

Aus diesem Grunde untersuchten Friedheim und Samelson[1]) 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 unbekannten Körper
1.	$3[NH_4]_2O, MnO_2, 9MoO_3$ 3 : 1 : 9	$3K_2O, MnO_2, 9MoO_3$ 3 : 1 : 9
	$4[NH_4]_2O, MnO_2, 10MoO_3$ 4 : 1 : 10	$3K_2O, MnO_2, 9MoO_3$ 3 : 1 : 9
3.	Gemenge von Muthmannschem Salz und Manganochlorid	$3\left[K_2[NH_4]_2\right]O, MnO_2, 8MoO_3$ 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

$$2[NH_4]_2O, K_2O, Mn_2O_3, 10MoO_3 + 5H_2O$$

existiert noch eine solche

$$3R_2^{I}O, MnO_2, 8MoO_3 \text{ mit } K : NH_4 = 4 : 1,$$

es kann also auch gleichzeitig Kalium und Ammonium nicht nur, wie Rosenheim und Itzig annehmen, mit Mangansesquioxyd, sondern auch lediglich mit Mangandioxyd 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

[1]) l. c.

$$3\,K_2O,\ MnO_2,\ 9\,MoO_3 \text{ [siehe 1 und 2]}$$

und $3\,K_2O,\ MnO_2,\ 8\,MoO_3$ 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

$$3\,[NH_4]_2O,\ MnO_2,\ 9\,MoO_3$$

beziehungsweise

$$3\,K_2O,\ MnO_2,\ 9\,MoO_3$$

besitzen.

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

$$3\,[NH_4]_2O,\ MnO_2,\ 12\,MoO_3,$$

noch der von Rosenheim und Itzig beschriebene

$$2\,[NH_4]_2O,\ K_2O,\ Mn_2O_3,\ 10\,MoO_3$$

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

Darstellungsmethoden	Formeln	Verhältnis der basischen Bestandteile
A) Aus $KMnO_4$ und einem Gemenge von $3[NH_4]_2O,\ 7\,MoO_3 + MnCl_2$	$3\,[[NH_4]_2K_2Mn]O,\ MnO_2,\ 10\,MoO_3 + 6\,H_2O$	$[NH_4]_2 : K_2 : \overset{II}{Mn}$ 20 : 2 : 5
Ba) Aus $KMnO_4$ und $[NH_4]_2Mn\,Mo_3O_{11}$ langsam krystallisiert	$3\,[[NH_4]_2Mn]O,\ MnO_2,\ 10\,MoO_3 + 10\,H_2O$	10 : 0 : 3
Bb) Wie **Ba)** aber gestört krystallisiert	$3\,[K_2[NH_4]_2Mn]O,\ MnO_2,\ 10\,MoO_3 + 10\,H_2O$	12 : 1 : 1
Ca) Aus einem Gemenge von $3[NH_4]_2O,\ 7\,MoO_3$ und $KMnO_4$*) durch Reduktion mit Alkohol	$4\,[K_2[NH_4]_2Mn]O,\ MnO_2,\ 10\,MoO_3 + 5\,H_2O$	20 : 5 : 1
Cb) Wie **Ca)** nur das Molybdat**) im Überschuss	$3\,[[NH_4]_2Mn]O,\ MnO_2,\ 10\,MoO_3 + 8\,H_2O$	20 : 0 : 1

		$KMnO_4$	:	$3[NH_4]_2O,\ 7\,MoO_3$
*)	Verhältnis	1	:	6
**)	»	1	:	20

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

$$2\left[[NH_4]_2K_2\right]O,\ Mn_2O_3,\ 10\,MoO_3$$

geben, ist die von Friedheim und Samelson dargestellte:

$$4\left[[NH_4]_2K_2Mn\right]O,\ MnO_2,\ 10\,MoO_3$$

$$\text{mit } K_2 : [NH_4]_2 : \overset{II}{Mn} =$$
$$5 : 20 : 1$$

erstere also ein Derivat des Mangansesquioxydes, 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

$$4\left[[NH_4]_2K_2Mn\right]O,\ MnO_2,\ 10\,MoO_3$$

$$\text{mit } K_2 : [NH_4]_2 : \overset{II}{Mn}$$
$$1 : 1 : 1$$

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

$$2\left[[NH_4]_2Mn\right]O,\ MnO_2,\ 10\,MoO_3$$

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

$$4\,[\overset{I}{R_2}\overset{II}{Mn}]\,O,\ MnO_2,\ 11\,MoO_3$$

gehandelt habe. —

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

$$2\,[NH_4]_2O,\ MnO_2,\ 7\,MoO_3$$
$$3\,K_2O,\ MnO_2,\ 8\,MoO_3$$
$$3\left[[NH_4]_2K_2\right]O,\ MnO_2,\ 8\,MoO_3$$
$$3\,[NH_4]_2O,\ MnO_2,\ 9\,MoO_3$$
$$3\,K_2O,\ MnO_2,\ 9\,MoO_3$$

$$3[K_2Mn]O,\ MnO_2,\ 9MoO_3$$
$$3[(NH_4)_2Mn]O,\ MnO_2,\ 10MoO_3\ ^{1)}$$
$$4[(NH_4)_2Mn]O,\ MnO_2,\ 10MoO_3$$
$$4[(NH_4)_2MnK_2]O,\ MnO_2,\ 10MoO_3$$
$$4[(NH_4)_2O,\ MnO_2,\ 11MoO_3$$
$$4[K_2Mn]O,\ MnO_2,\ 11MoO_3.$$

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 Manganisalze Molybdate einwirken lässt;
2. Gemenge von Molybdaten und Manganochlorid mit Persultaten 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 % wässerigen Lösung von Ammoniumparamolybdat mit 25 ccm einer 2.8 % Lösung von Manganiacetat[2]) 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.

---

[1]) Hier wäre wohl die von Rosenheim und Itzig hergestellte $K[NH_4]$ Verbindung einzuschieben.

[2]) Nach Christensen, Zeitschr. für. anorg. Chemie XXI, 164:

5 gr fein gepulvertes $KMnO_4$ 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 aufgekocht und durch Glaswolle abgesaugt. Diese Flüssigkeit enthält das Manganiacetat.

Analysenergebnisse.[1])

Angewandte Substanz in gr	Gefunden in gr	In Prozenten
1.5314	titriert	9.30 $[NH_4]_2O$
0.8703	»	5.16 MnO_2
0.7093	0.5571 MoO_3	78.54 MoO_3
0.7093	0.0321 Mn_3O_4	4.53 Mn_3O_4 = 5.15 MnO_2

$[NH_4]_2O$	:	MnO_2	:	MoO_3	:	H_2O
0.1789	:	0.0593	:	0.5454	:	0.3888
3	:	1	:	9	:	6

	Berechnet für		Gefunden
$3[NH_4]_2O$	156	9.47	9.30
MnO_2	87	5.28	5.16
$9MoO_3$	1296	78.69	78.54
$6H_2O$	108	6.56	7.00 a. d. Diff.
	1647	100.00	

Die Verbindung hat also die Zusammensetzung

$$3[NH_4]_2O,\ MnO_2,\ 9MoO_3 + 6H_2O$$

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

$$3[NH_4]_2O,\ MnO_2,\ 9MoO_3 + 7H_2O$$

und dem aus Ammoniumparamolybdat durch Kochen mit manganooxydhaltigem Mangandioxyd erhaltenen

$$3[NH_4]_2O,\ MnO_2,\ 9MoO_3 + 8H_2O$$

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 % wässerigen Ammoniumparamolybdatlösung liess man 150 ccm einer Lösung von

[1]) 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.

Angewandte Substanz in gr	Gefunden in gr	Prozent	Mittel
0.8434	titriert	9.04 $[NH_4]_2O$	9.10 $[NH_4]_2O$
0.5543	»	9.17 »	
0.8454	0.0400 Mn_3O_4	4.79 Mn_3O_4	4.78 Mn_3O_4 = 5.45 MnO_2 = 0.29 MnO
0.5392	0.0257 »	4.77 »	
0.8454	0.6507 MoO_3	77.88 MoO_3	77.86 MoO_3
0.5392	0.4197 »	77.84 »	
0.4903	titriert	5.10 MnO_2	5.09 MnO_2
0.4504	»	5.08 »	

Daraus resultiert das Molekularverhältnis

$$\begin{array}{ccccccccc} [NH_4]_2O & : & MnO & : & MnO_2 & : & MoO_3 & : & H_2O \\ \underbrace{0.1750}_{0.1791} & : & \underbrace{0.0041}_{} & : & 0.0585 & : & 0.5407 & : & 0.4205 \\ 3 & : & & & 1 & : & 9 & : & 7 \end{array}$$

und somit die Formel

$$3\left[[NH_4]_2Mn\right]O,\ MnO_2,\ 9\,MoO_3 + 7\,H_2O$$

$$[NH_4]_2 : \overset{II}{Mn} = 43 : 1$$

	Berechnet für		Gefunden
$^{105}/_{36}$ $[NH_4]_2O$	151.68	9.11	9.10
$^{2}/_{3}$ MnO	4.73	0.29	0.29
MnO_2	87.00	5.22	5.09
9 MoO_3	1296.00	77.81	77.86
7 H_2O	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.

Angewandte Substanz in gr	Gefunden in gr	Prozente	Mittel
0.6141	titriert	9.13 $[NH_4]_2O$	9.03 $[NH_4]_2O$
0.6223	»	8.92 »	
0.8706	0.0412 Mn_3O_4	4.73 Mn_3O_4	4.75 Mn_3O_4 = 5.41 MnO_2 = 0.21 MnO
0.8416	0.0401 »	4.77 »	
0.8706	0.6862 MoO_3	78.82 MoO_3	78.72 MoO_3
0.8416	0.6618 »	78.62 »	
0.5049	titriert	5.15 MnO_2	5.15 MnO_3
0.3734	»	5.14 »	

Hieraus ergibt sich das Molekularverhältnis

$$\begin{array}{ccccccccc} [NH_4]_2O & : & MnO & : & MnO_2 & : & MoO_3 & : & H_2O \\ \underbrace{0.1737 \quad : \quad 0.0029}_{0.1766} & & & : & 0.0590 & : & 0.5465 & : & 0.3806 \\ 3 & & & : & 1 & : & 9 & : & 6 \end{array}$$

und somit die Formel

$$3\left[(NH_4)_2Mn\right]O,\ MnO_2,\ 9\,MoO_3 + 6\,H_2O$$

$$(NH_4)_2 : \overset{II}{Mn} = 60 : 1$$

	Berechnet für		Gefunden
$3\ {}^{60}/_{61}\ (NH_4)_2O$	153.44	9.31	9.03
$3\ {}^{1}/_{61}\ MnO$	3.49	0.38	0.21
MnO_2	87.00	5.28	5.15
$9\,MoO_3$	1296.00	78.64	78.72
$6\,H_2O$	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 weitern Abkühlen der Lösung scheidet sich sodann weisses, voluminöses Kaliumtrimolybdat aus.

Analysenergebnisse.

Angewandte Substanz in gr	Gefunden in gr	Prozente	Mittel
0.5635	0.1594 K_2SO_4	15.39 K_2O	15.33 K_2O
0.6294	0.1787 »	15.35 »	
0.4285	0.0208 Mn_3O_4	4.85 Mn_3O_4	4.80 Mn_3O_4 = 5.44 MnO_2
0.4984	0.0237 »	4.76 »	= 0.44 MnO
0.4285	0.3127 MoO_3	73.15 MoO_3	73.33 MoO_3
0.4984	0.3635 »	73.52 »	
0.3963	titriert	4.93 MnO_2	4.90 MnO_2
0.4501	»	4.86 »	

Es ergibt sich demnach das Molekularverhältnis:

$$\underbrace{\underset{0.1630}{K_2O} : \underset{0.0062}{MnO}}_{1692} : \underset{0.0566}{MnO_2} : \underset{0.5092}{MoO_3} : \underset{0.3282}{H_2O}$$

$$3 : 1 : 9 : 6$$

und die Formel

$$3\,[K_2Mn]O,\ \overset{II}{Mn}O_2,\ 9\,MoO_3 + 6\,H_2O$$

$$K_2 : Mn = 24{,}5 : 1.$$

	Berechnet für		Gefunden
$^{49}/_{17}\,K_2O$	270.94	15.34	15.33
$^{2}/_{17}\,MnO$	8.35	0.46	0.44
MnO_2	87.00	4.91	4.91
$9\,MoO_3$	1296	73.21	73.33
$6\,H_2O$	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 % wässerigen 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 Zimmertemparatur 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 weitern Anschuss von dunkelroten Kristallen [III. Anschuss].

Analysenergebnisse.

	Anschuss	Angewandte Substanz in gr	Gefunden in gr	Prozente	Mittel
Der I. und II. Anschuss erwiesen sich als identisch, wie aus folgenden Analysenergebnissen hervorgeht	I	0.5385	titriert	9.11 $[NH_4]_2O$	9.17 $[NH_4]_2O$
	II	0.7003	»	9.23 »	
	I	0.7447	0.0141 K_2SO_4	1.02 K_2O	1.15 K_2O
	II	0.4457	0.0098 »	1.19 »	
	I	0.6349	0.0302 Mn_3O_4	4.76 Mn_3O_4	4.88 Mn_3O_4 = 5.56 MnO_2
	II	0.4933	0.0247 »	5.01 »	= 0.28 MnO
	I	0.6349	0.4985 MnO_3	76.73 MoO_3	76.77 MoO_3
	II	0.4933	0.3789 »	76.81 »	
	I	0.3449	titriert	5.23 MnO_2	5.22 MnO_2
	II	0.3430	»	5.21 »	
III. Anschuss		0.3993	titriert	9.12 $[NH_4]_2O$	9.18 $[NH_4]_2O$
		1.1650	»	9.23 »	
		0.6967	0.0330 Mn_3O_4	4.74 Mn_3O_4	4.83 Mn_3O_4 = 5.51 MnO_2
		0.8545	0.0421 »	4.93 »	= 0.16 MnO
		0.3849	0.3041 MoO_3	79.01 MoO_3	78.94 MoO_3
		0.5598	0.4413 »	78.88 »	
		0.3849	titriert	5.33 MnO_2	5.31 MnO_2
		0.5598	»	5.32 »	

Molekularverhältnisse:

Anschuss I u. II: $[NH_4]_2O$: K_2O : MnO : MnO_2 : MoO_3 : H_2O

$$\underbrace{0.1763 : 0.0122 : 0.0039}_{0.1924} : 0.006 : 0.5331 : 0.3972$$

$$3 : 1 : 9 : 7$$

Anschuss III: $$\underbrace{0.1770 : 0 : 0.0022}_{0.1792} : 0.061 : 0.5482 : 0.3538$$

$$3 : 1 : 9 : 6$$

		Berechnet für			Gefunden
I. und II. Anschuss	$3\left[(NH_4)_2K_2, Mn\right]O, MnO_2, 9MoO_3 + 7H_2O$	$[NH_4]_2 : K_2 : \overset{II}{Mn} = 45 : 3 : 1$	$^{54}/_{19}\,[NH_4]_2O$	153.47	9.10	9.17
			$^{4}/_{19}\,K_2O$	19 79	1.17	1.15
			$^{1}/_{19}\,MnO$	3.73	0.22	0.28
			MnO_2	87	5.18	5.22
			$9\,MoO_3$	1296	76.87	76.77
			$7\,H_2O$	126	7.47	7.35 a. d. Diff.
				1685.99	100.01	
III. Anschuss	$3\left[(NH_4)_2Mn\right]O, MnO_2, 9MoO_3 + 6H_2O$	$[NH_4]_2 : \overset{II}{Mn} = 81 : 1$	$3 \cdot {}^{81}/_{82}\,[NH_4]_2O$	154.09	9.35	9.18
			$3 \cdot {}^{1}/_{82}\,MnO$	2.63	0.16	0.16
			$1\,MnO_2$	87	5.28	5.31
			$9\,MoO_3$	1296	78.65	78.94
			$6\,H_2O$	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 $[NH_4]_6Mo_7O_{24}$ und $MnCl_2$ durch Oxydation mit $[NH_4]_2S_2O_8$	$3\left[(NH_4)_2Mn\right]O, MnO_2, 9MoO_3 + 7H_2O$	$[NH_4]_2 : K_2 : Mn$ 43 : 0 : 1
B) Wie **A)** nur Molybdat um $^{1}/_{4}$ vermindert	$3\left[(NH_4)_2Mn\right]O, MnO_2, 9MoO_3 + 6H_2O$	60 : 0 : 1

Darstellungsmethoden	Formeln	Verhältnis der basischen Bestandteile
C) Aus $[NH_4]_6 Mo_7 O_{24}$ und $MnCl_2$ mit $K_2S_2O_8$ oxydiert	$3\left[[NH_4]_2 K_2 Mn\right] O, MnO_2, 9 MoO_3 + 7 H_2O$	45 : 3 : 1
Ca) Aus der Mutterlauge von **C)** auskristallisiert	$3\left[[NH_4]_2 Mn\right] O, MnO_2, 9 MoO_3 + 6 H_2O$	81 : 0 : 1
D) Aus $K_6 Mo_7 O_{24}$ und $MnCl_2$ mit $K_2S_2O_8$ oxydiert	$3\left[K_2 Mn\right] O, MnO_2, 9 MoO_3 + 6 H_2O$	0 : 24.5 : 1

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

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

A. Mit wässeriger schwefliger Säure.

309 gr Ammoniumparamolybdat ($[NH_4]_6 Mo_7 O_{24} + 4$ aq.) in bei 70—80° gesättigter wässeriger Lösung wurden mit einer bei derselben Temperatur gesättigten wässerigen Lösung von 55 gr Kaliumpermanganat versetzt und unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur, solange wässerige 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:

$$3\left[[NH_4]_2 K_2 Mn\right] O, MnO_2, 9 MoO_3 + 7 H_2O$$

$$[NH_4]_2 : K_2 : \overset{II}{Mn} = 70 : 34 : 3$$

Angewandte Substanz in gr	Gefunden in gr	Gefunden in Prozenten	Mittel
0.8776	titriert	6.10 $[NH_4]_2O$	6.08 $[NH_4]_2O$
0.9293	»	6.07 »	
1.0287	0.0960 K_2SO_4	5.04 K_2O	5.32 K_2O
0.7314	0.0762 »	5.59 »	
1.1029	0.8333 MoO_3	75.68 MoO_3	75.87 MoO_3
0.5131	0.3902 »	76.06 »	
0.3656	titriert	5.08 MnO_2	5.07 MnO_2
0.3891	»	5.06 »	
1.1029	0.0536 Mn_3O_4	4.86 Mn_3O_4	4.81 Mn_3O_4 = 5.50 MnO_2 = 0.34 MnO
0.5131	0.0245 »	4.77 »	

Molekularverhältnisse.

$[NH_4]_2O$	:	K_2O	:	MnO	:	MnO_2	:	MoO_3	:	H_2O
0.1169	:	0.0566	:	0.0048	:	0.0583	:	0.5268	:	0.4061
		0.1783								
		3			:	1	:	9	:	7

	Berechnet für		Gefunden
$^{35}/_{18}$ $[NH_4]_2O$	101.11	5.95	6.08
$^{17}/_{18}$ K_2O	88.80	5.23	5.32
$^{3}/_{36}$ MnO	5.94	0.35	0.34
MnO_2	87.00	5.10	5.07
9 MoO_3	1296.00	76.01	75.82
7 H_2O	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 $MnO_2, 9MoO_3$ von Interesse und da hier, im Gegensatze 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—80° 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 $[NH_4]_2O$
	0.7465	0.0936 K_2SO_4	6.77 K_2O
	0.7026	0.0347 Mn_3O_4	4.94 Mn_3O_4 = 5.63 MnO_2 = 0.49 MnO
	0.7026	0.5372 MoO_3	76.46 MoO_3
	0.3377	titriert	5.03 MnO_2
Fraktion 2[1])	0.7467	titriert	5.74 $[NH_4]_2O$
	1.1070	0.0931 K_2SO_4	4.54 K_2O
	0.4678	0.0230 Mn_3O_4	4.86 Mn_3O_4 = 5.54 MnO_2 = 0.42 MnO
	0.4078	0.3598 MoO_3	76.91 MoO_3
	0.3377	titriert	5.02 MnO_2
Fraktion 4	a. 0.8309	titriert	8.58 $[NH_4]_2O$ = 8.53 $[NH_4]_2O$
	b. 0.4000	»	8.48 »
	a. 1.2374	0.0623 Mn_3O_4	5.03 Mn_3O_4 = 4.93 Mn_3O_4 = 5.64 MnO_2 = 0.42 MnO
	b. 0.7351	0.0358 »	4.87 Mn_3O_4
	a. 1.2374	0.9702 MoO_3	78.40 MoO_3 = 78.34 MoO_3
	b. 0.2864	0.2342 »	78.28 »
	a. 0.5355	titriert	5.23 MnO_2 = 5.12 MnO_2
	b. 0.2864	»	5.01 »

[1]) Fraktion 2 und 3 sind identisch.

Molekularverhältnisse:

	$[NH_4]_2O$	K_2O	MnO	MnO_2	MoO_3	H_2O
Fraktion 1.	0.1054	0.072	0.0070	0.0578	0.5309	0.3144
		0.1844				
		3		1	9	6
Fraktion 2.	0.1106	0.0483	0.0071	0.0577	0.5341	0.3944
		0.1660				
		3		1	9	6
Fraktion 4.	0.1640	0	0.0059	0.0588	0.5440	0.4161
		0.1699				
		3		1	9	7

Daraus resultieren die Formeln:

Verhältnis der Basen			Berechnet für			Gefunden
Anschuss 1	$3[(NH_4)_2K_2Mn]O, MnO_2, 9MoO_3 + 6H_2O$	$[NH_4]_2 : K_2 : \overset{II}{Mn} =$ 63 : 42 : 4 15.7 : 10.5 : 1	$3\frac{21}{37}[NH_4]_2O$	86.40	5.11	5.48
			$3\frac{14}{37}K_2O$	106.72	6.31	6.77
			$^4/_{37}$ MnO	7.89	0 47	0.49
			MnO_2	87	5.14	5.03
			9 MoO_3	1296	76.59	76.46
			6 H_2O	108	6.38	5.77 a. d. Diff.
				1692.01	100.00	
Anschuss 2	$3[(NH_4)_2K_2Mn]O, MnO_2, 9MoO_3 + 6H_2O$	$[NH_4]_2 : K_2 : \overset{II}{Mn} =$ 33 : 15 : 2 16.5 : 7.5 : 1	$3 \cdot \frac{11}{17}[NH_4]_2O$	100.94	5.99	5.74
			$3 \cdot \frac{5}{17}K_2O$	82.91	4.92	4.54
			$^2/_{17}$. MnO	8.35	0.49	0.52
			MnO_2	87	5.17	5.02
			9 MoO_3	1296	77.00	76.91
			6 H_2O	108	6.42	7.27 a. d. Diff.
				1683.21	99.99	

Verhältnis der der Basen		Berechnet für			Gefunden
Anschuss 4	$3\,[(NH_4)_2Mn]O, MnO_2, 9\,MoO_3 + 7\,H_2O$	$[NH_4]_2 : K_2 : \overset{II}{Mn} = 27{,}3 : 0 : 1$	$3\,\frac{31}{34}\,[NH_4]_2O$	142.23	8.57	8.53
			$\frac{2}{17}\,MnO$	8.35	0.50	0.42
			MnO_2	87.00	5.24	5.12
			$9\,.\,MoO_3$	1296.00	78.09	78.34
			$7\,.\,H_2O$	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 $MnO_2 \cdot 9\,MoO_3$ verhält.
5. Dass infolge des geringen Löslichkeitsunterschiedes der Ammoniumverbindung und Manganverbindung dieses sauren Complexes die Darstellung eines alkalifreien Manganopermanganimolybdates auf diesem Wege nicht gelingt.
6. Es konnte des weitern festgestellt werden, dass mit Steigerung des Ammoniumgehaltes eine intensivere Dunkelfärbung der verschiedenen Anschüsse stattfindet.

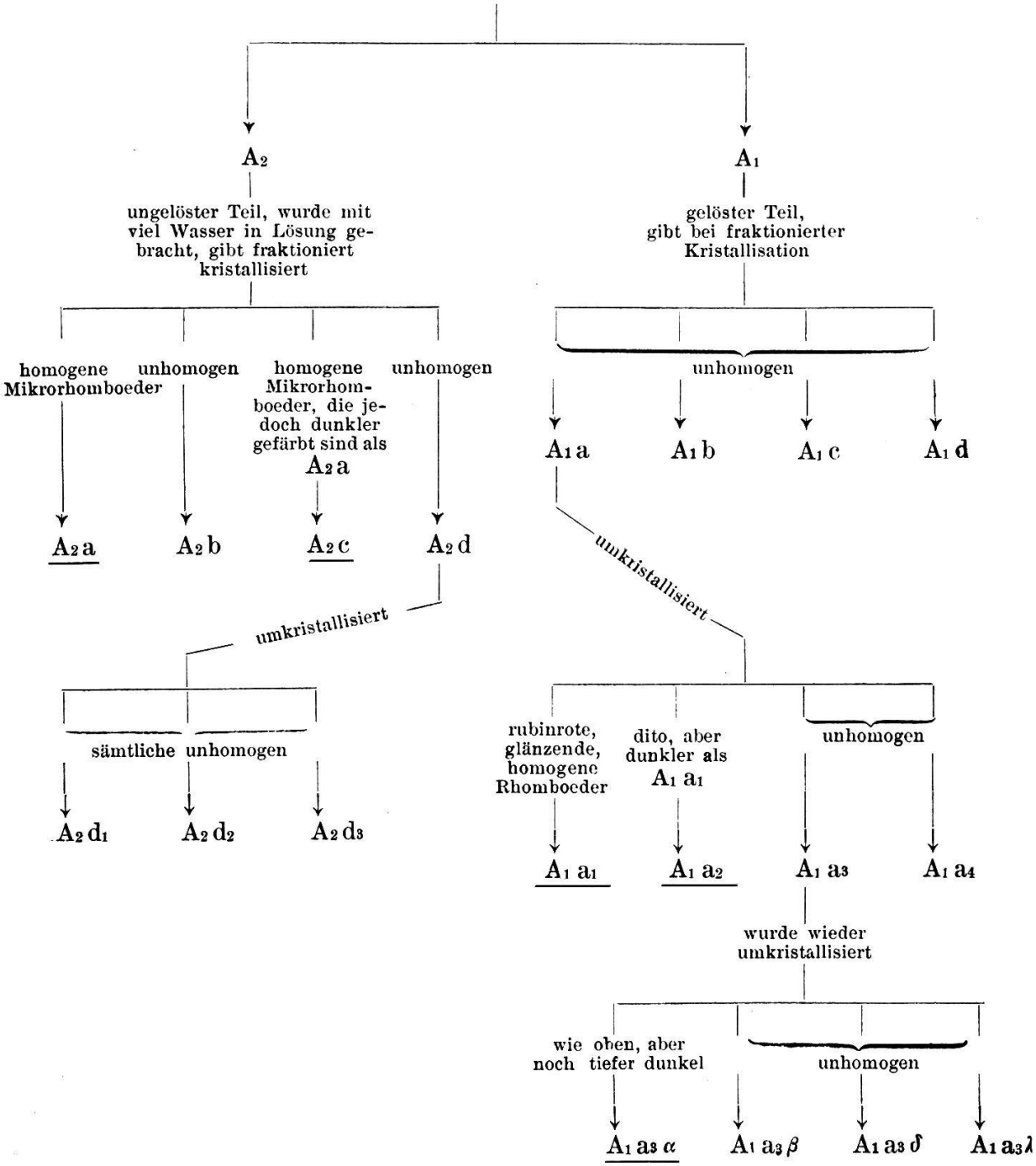
B. Mit gasförmigem Schwefeldioxyd.

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.

	Angewandte Substanz in gr	Gefunden in gr	Prozente	Mittel
Fraktion A_2a	0.9993	titriert	4.29 $[NH_4]_2O$	4.28 $[NH_4]_2O$
	0.5989	»	4.27 »	
	0.7306	0.1205 K_2SO_4	8.90 K_2O	9.05 K_2O
	0.6666	0.1136 »	9.21 »	
	1.2418	0.0525 Mn_3O_4	4.22 Mn_3O_4	4.44 Mn_3O_4 = 5.06 MnO_2
	2.9514	0.1374 »	4.66 »	
	1.2418	0.9304 MoO_3	74.92 MoO_3	75.16 MoO_3
	0.8313	0.6268 »	75.40 »	
	0.6937	titriert	5.06 MnO_2	5.05 MnO_2
	0.4771	»	5.04 »	
Fraktion A_2C	0.7754	titriert	7.03 $[NH_4]_2O$	7.03 $[NH_4]_4O$
	0.7206	0.0640 K_2SO_4	4.79 K_2O	4.79 K_2O
	0.4718	titriert	5.02 MnO_2	5.02 MnO_2
	0.9625	0.0431 Mn_3O_4	4.47 Mn_3O_4	4.47 Mn_3O_4 = 5.02 MnO_2
	0.9625	0.7397 MoO_3	76.85 MoO_3	76.85 MoO_3
Fraktion A_1a_1	0.7428	titriert	4.62 $[NH_4]_2O$	4.60 $[NH_4]_2O$
	0.3733	»	4.59 »	
	0.5352	0.0917 K_2SO_4	9.25 K_2O	9.27 K_2O
	1.2177	0.2094 »	9.29 »	
	0.5972	titriert	5.07 MnO_2	5.00 MnO_2
	1.0676	»	4.94 »	
	1.2177	0.0526 Mn_3O_4	4.32 Mn_3O_4	4.40 Mn_3O_4 = 5.02 MnO_2
	0.8407	0.0377 »	4.48 »	
	0.8642	0.6534 MoO_3	75.60 MoO_3	75.50 MoO_3
	0.8407	0.6339 »	75.40 »	

	Angewandte Substanz in gr	Gefunden in gr	Prozente	Mittel
Fraktion $A_1 a_2$	0.6482	titriert	4.96 $[NH_4]_2O$	4.96 $[NH_4]_2O$
	0.7092	0.1170 K_1SO_4	8.92 K_2O	8.92 K_2O
	0.7986	titriert	5.12 MnO_2	5.12 MnO_2
	0.7086	0.0318 Mn_3O_4	4.48 Mn_3O_4	4.48 Mn_3O_4 = 5.11 MnO_2
	0.7086	0.5351 MoO_3	75.51 MoO_3	75.51 MoO_3
Fraktion $A_1 a_3 \alpha$	1.2216	titriert	6.23 $[NH_4]_2O$	6.23 $[NH_4]_2O$
	0.6624	0.0642 K_2SO_4	5.23 K_2O	5.23 K_2O
	0.6995	titriert	5.03 MnO_2	5.03 MnO_2
	0.8471	0.0371 Mn_3O_4	4.37 Mn_3O_4	4.37 Mn_3O_4 = 4.98 MnO_2
	0.8471	0.6535 MoO_3	77.14 MoO_3	77.14 MoO_3

Molekularverhältnisse:

	$[NH_4]_2O$	K_2O	MnO	MnO_2	MoO_3	H_2O
Fraktion $A_2 a$:	0.0823	0.0964	0	0.0580	0.5220	0.350
	0.1787					
	3			1	9	6
Fraktion $A_2 c$:	0.1352	0.0510	0	0.0577	0.5336	0.356
	0.1862					
	3			1	9	6
Fraktion $A_1 a_1$:	0.0880	0.099	0	0.0575	0.524	0.3045
	0.1870					
	3			1	9	6
Fraktion $A_1 a_2$:	0.0954	0.0949	0	0.0592	0.5243	0.314
	0.1903					
	3			1	9	6
Fraktion $A_1 a_3 \alpha$:	0.120	0.0559	0	0.0578	0.5356	0.360
	0.1759					
	3			1	9	6

		Berechnet für			Gefunden
Fraktion A_2a	$[NH_4]_2 : K_2 : \overset{II}{Mn}$ 12 : 15 : 0	$^{12}/_{9}\,[NH_4]_2O$	69.30	4.05	4.28
		$^{15}/_{9} \cdot K_2O$	156.60	9.12	9.06
		MnO_2	87.00	5.06	5.05
		$9\,MoO_3$	1296	75.53	75.16
		$6\,H_2O$	108	6.29	6.45 a. d. Diff.
			1716.9	100.04	
Fraktion A_2C	$[NH_4]_2 : K_2 : \overset{II}{Mn}$ 60 : 21 : 0	$^{60}/_{27}\,[NH_4]_2O$	115.5	6.87	7.03
		$^{21}/_{27}\,K_2O$	73.1	4.35	4.79
		MnO_2	87.00	5.18	5.02
		$9\,MoO_3$	1296.00	77.16	76.85
		$6\,H_2O$	108	6.43	6.31 a. d. Diff.
			1679.6	99.99	
Fraktion A_1a_1	$[NH_4]_2 : K_2 : \overset{II}{Mn}$ 24 : 27 : 0	$^{24}/_{17}\,[NH_4]_2O$	73.4	4.05	4.60
		$^{27}/_{17}\,K_2O$	149.3	9.06	9.27
		MnO_2	87.0	5.06	5.00
		$9\,MoO_3$	1296	75.53	75.50
		$6\,H_2O$	108	6.25	5.66 a. d. Diff.
			1713.7	99.95	
Fraktion A_1a_2	$[NH_4]_2 : K_2 : \overset{II}{Mn}$ 3 : 3 : 0	$^{3}/_{2}\,[NH_4]_2O$	78.00	4.56	4.96
		$^{3}/_{2}\,K_2O$	141.00	8.24	8.92
		MnO_2	87.00	5.20	5.15
		$9\,MoO_3$	1296	75.76	75.51
		$6\,H_2O$	108	6.02	5.46 a. d. Diff.
			1710.00	99.78	

		Berechnet für			Gefunden
Fraktion $A_1 a_3 \alpha$	$[NH_4]_2 : K_2 : Mn$ 45 : 21 : 0	$^{45}/_{22}\,[NH_4]_2O$	106.4	6.30	6.23
		$^{21}/_{22}\,K_2O$	89.7	5.32	5.23
		MnO_2	87	5.15	5.03
		$9\,MoO_3$	1296	76.82	77.14
		$6\,H_2O$	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:

$$3\,R_2^{I}O,\ MnO_2,\ 9\,MoO_3.$$

   Es gelingt aber auf diesem Wege, das Manganooxyd 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

$$\begin{aligned} [NH_4]_2O : K_2O \text{ in } A_2a &= 12 : 15 = 1 : 1.25 \\ \text{in } A_1a_1 &= 24 : 27 = 1 : 1.125 \\ \text{in } A_1a_2 &= \qquad\qquad 1 : 1 \\ \text{in } A_1a_3\alpha &= 15 : 7 = 1 : 0.47 \\ \text{in } A_2c &= 60 : 21 = 1 : 0.35 \end{aligned}$$

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 $3^1/_2$ 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.

Angewandte Substanz in gr	Gefunden in gr	Prozente	Mittel
0.7663	0.1391 Na_2SO_4	4.93 Na_2O	4.88 Na_2O
1.2306	0.2184 »	4.85 »	
1.2306	0.1091 Mn_3O_4	8.86 Mn_3O_4	8.86 Mn_3O_4 = 10.09 MnO_2 = 5.55 MnO
0.5586	0.3943 MoO_3	70.59 MoO_3	70.45 MoO_3
1.2306	0.8652 »	70.30 »	
0.4156	titriert	4.62 MnO_2	4.54 MnO_2
0.7632	»	4.46 MnO_2	

Das Molekularverhältnis ergibt sich zu

Na_2O	:	MnO	:	MnO_2	:	MoO_3	:	H_2O
0.0787	:	0.0782	:	0.0522	:	0.4892	:	0.865
0.1569								
3	:			1	:	9	:	15

und somit die Formel

$$3\,[Na_2Mn]\,O,\quad MnO_2,\quad 9\,MoO_3 + 15\,H_2O$$

$$Na_2 : \overset{II}{Mn} = 1 : 1.$$

	Berechnet für		Gefunden
$^3/_2\,Na_2O$	93	5.02	4.88
$^3/_2\,MnO$	106.5	5.75	5.55
MnO_2	87	4.69	4.54
$9\,MoO_3$	1296	69.95	70.45
$15\,H_2O$	270	14.58	14.58 a. d. Diff.
	1852.5	99.99	

Diese Verbindung ist also ein Natriummanganomanganimolybdat, welches bislang unbekannt war, da Péchard[1]) lediglich die Verbindung $3\,Na_2O, MnO_2, 12\,MoO_3 + 13\,H_2O$ beschreibt, deren Existenz aber ebenfalls aus den von Friedheim und Samelson[2]) angegebenen Gründen zu bezweifeln ist.

Umsetzung von Natriummanganomanganimolybdat
$3\,[Na_2Mn]\,O,\ MnO_2,\ 9\,MoO_3 + 15\,H_2O$ 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.

Angewandte Substanz in gr	Gefunden in gr	Prozente	Mittel
0.4279	0.1113 gr K_2SO_4	13.48 K_2O	13.38 K_2O
0.4279	0.0254 Na_2SO_4	2.73 Na_2O	
0.5375	0.1604 $K_2SO_4 + Na_2SO_4$	13.28 K_2O	2.79 Na_2O
	= 0.2230 $BaSO_4$ (indirekt)	2.86 Na_2O	
0.4279	0.0238 Mn_3O_4	5.56 Mn_3O_4	5.43 Mn_3O_4 = 6.25 MnO_2 = 0.64 MnO
0.9740	0.0516 »	5.30 »	
0.4279	0.3152 MoO_3	73.33 MoO_3	73.19 MoO_3
0.9740	0.7115 »	73.05 »	
0.2592	titriert	5.45 MnO_2	5.44 MnO_2
0.3169	»	5.43 »	

[1]) Péchard. Vgl. Dammer, Handbuch d. anorg. Chemie, Ergänzungsband S. 938.
[2]) Friedheim und Samelson. Zeitschrift für anorg. Chemie Bd. 24 S. 109.

Das Molekularverhältnis ist also:

K_2O	:	Na_2O	:	MnO	:	MnO_2	:	MoO_3	:	H_2O
0.1422	:	0.045	:	0.0103	:	0.0625	:	0.5088	:	0.2533
		0.1950								
		3			:	1	:	8	:	4

und die Formel

$$3\,[K_2Na_2Mn]O,\ MnO_2,\ 8MoO_3 + 4H_2O$$

$$K_2 : Na_2 : \overset{II}{Mn} = 14 : 4.5 : 1$$

	Berechnet für		Gefunden
$3\,{}^{14}/_{19}\,K_2O$	207.8	13.21	13.38
${}^{13}/_{19}\,Na_2O$	42.41	2.70	2.79
${}^{3}/_{19}\,MnO$	11.21	0.71	0.64
MnO_2	87	5.53	5.44
$8\,MoO_3$	1152	73.22	73.19
$4\,H_2O$	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[1]) ist darauf hingewiesen worden, dass in der Zusammensetzung der Permanganmolybdate äusserst auffällige Regelmässigkeiten auftreten.

Wir kennen nunmehr die folgenden Reihen:

$$2\,R_2O,\ MnO_2,\ 7\,MoO_3$$
$$3\,R_2O,\ MnO_2,\ 8\,MoO_3$$
$$3\,R_2O,\ MnO_2,\ 9\,MoO_3$$
$$3\,R_2O,\ MnO_2,\ 10\,MoO_3$$
$$4\,R_2O,\ MnO_2,\ 10\,MoO_3$$
$$4\,R_2O,\ MnO_2,\ 11\,MoO_3,$$

[1]) Friedheim und Samelson. Zeitschr. für anorg. Chemie Bd. 34 S. 65.

wo R sein kann K oder NH_4, bezw. K und $\overset{II}{Mn}$ oder NH_4 und $\overset{II}{Mn}$, bezw. K und NH_4 und $\overset{II}{Mn}$.

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[1]), der gänzlich in Vergessenheit geraten zu sein scheint, betrachtet werden als

$$\mathbf{Mo\,[O\,.\,MoO_2\,.\,ONH_4]_6},$$

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

Die Verbindung der ersten Reihe könnte dann

$$\mathbf{2\,R_2O,\ MnO_2,\ 7\,MoO_3}$$

$$\overset{VI}{Mo}\begin{cases}[O\cdot MoO_2\cdot OR]_4\\ O\cdot MoO_2\cdot O\\ O\cdot MoO_2\cdot O\end{cases}>\overset{IV}{Mn}O$$

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

$$\mathbf{3\,R_2O,\ MnO_2,\ 8\,MoO_3}$$

$$\overset{VI}{Mo}\begin{cases}O\cdot MoO_2\cdot OMoO_2\cdot OR\\ [O\cdot MoO_2\cdot OR]_3\\ O\cdot MoO_2\cdot O\\ O\cdot MoO\cdot O\end{cases}>\overset{IV}{Mn}O$$

$$\|$$

$$[OR]_2$$

$$\mathbf{3\,R_2O,\ MnO_2,\ 9\,MoO_3}$$

$$\overset{VI}{Mo}\begin{cases}[O\cdot MoO_2\cdot OMoO_2\cdot OR]_2\\ [O\cdot MoO_2\cdot OR]_2\\ O\cdot MoO_2\cdot O\\ O\cdot MoO\cdot O\end{cases}>\overset{IV}{Mn}O$$

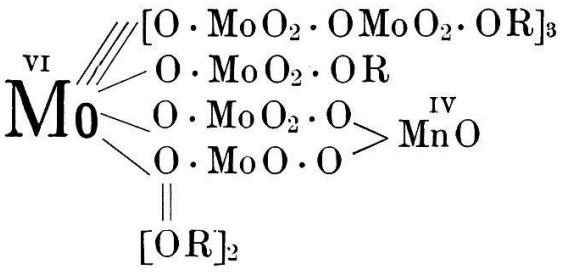
$$\|$$

$$[OR]_2$$

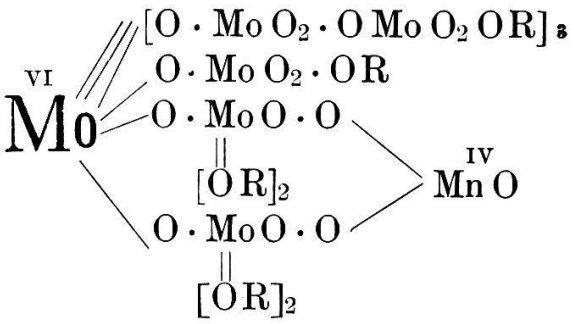
---

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

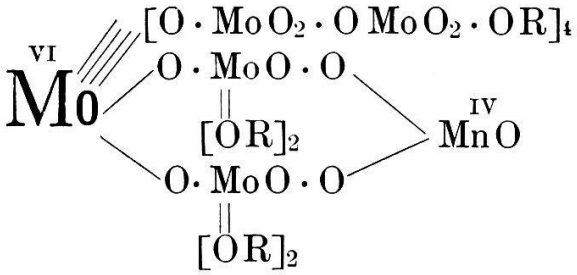
$3\,R_2O,\ MnO_2,\ 10\,MoO_3$



$4\,RO_2,\ MnO_2,\ 10\,MoO_3$



$4\,R_2O,\ MnO_2,\ 11\,MoO_3$



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 Ermittelung 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).

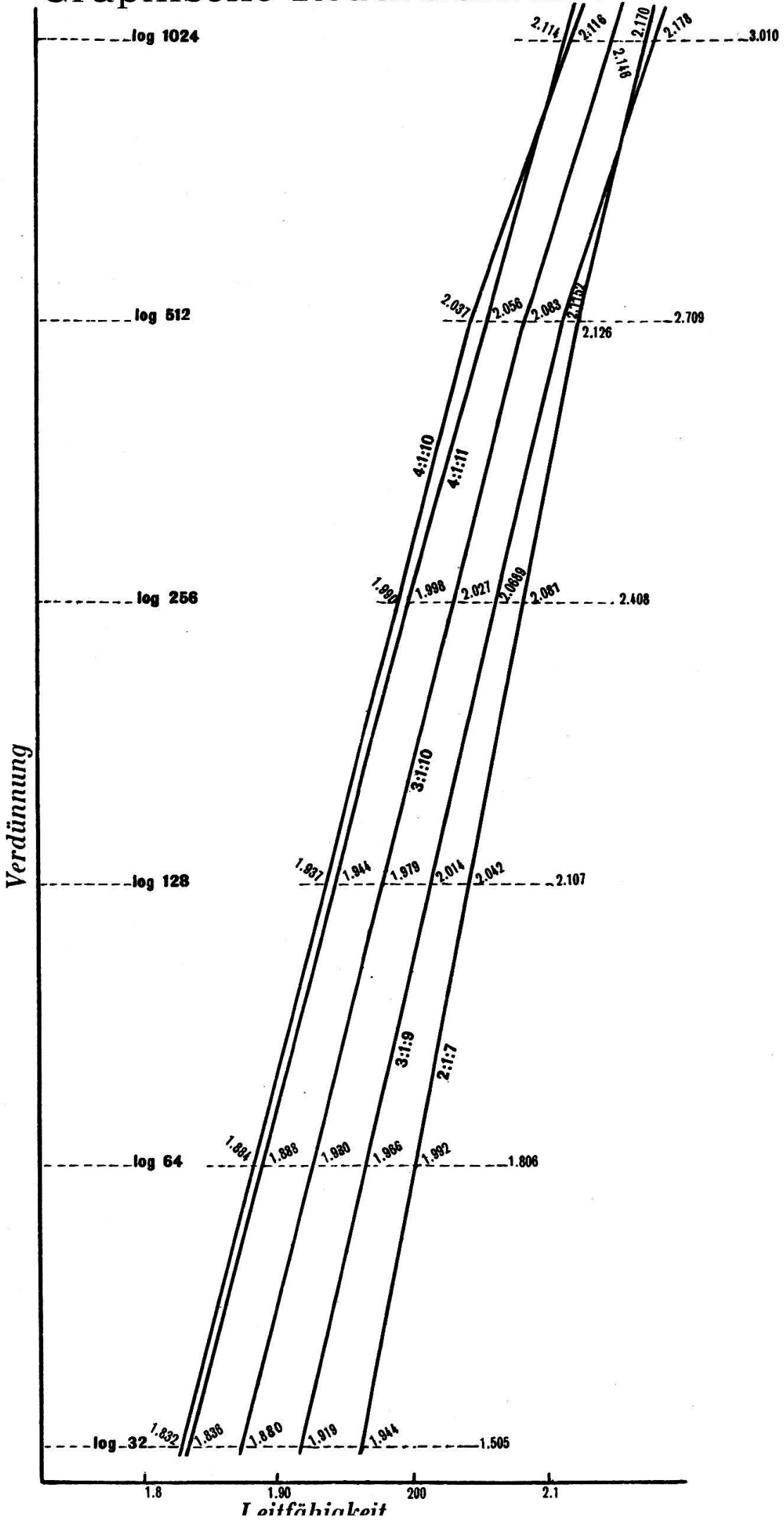
Verbindet man die Schnittpunkte von Abszisse und Ordinate, d. h. die für die molekulare Leitfähigkeit jedes Körpers in bestimmter Verdünnung ermittelte Grösse miteinander, so stellt die Verbindungslinie von 128 bis 512 eine Gerade dar, durch deren Verlängerung man die Werte für μ 32 und μ 64 resp. 128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

Temperatur = 18° C.

S = Verdünnung; μ = molekulare Leitfähigkeit.

$\Delta = \mu\ 1024 - \mu\ 32.$

S	1/6 $3[NH_4]_2O, 7MoO_3 + 4H_2O$	1/4 $2[NH_4]_2O, MnO_2, 7MoO_3 + 5H_2O$	1/6 $3[NH_4]_2O, MnO_2, 9MoO_3 + 7H_2O$	1/6 $3[NH_4]_2O, MnO_2, 10MoO_3 + 6H_2O$	1/8 $4[NH_4]_2O, MnO_2, 10MoO_3 + 5H_2O$	1/8 $4[NH_4]_2O, MnO_2, 11MoO_3 + 8H_2O$
	μ	μ	μ	μ	μ	μ
16	105.12	—	—	—	—	—
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
Δ	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.