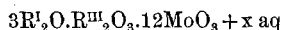


Über Manganimolybdate.

Von

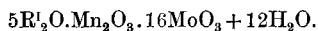
ARTHUR ROSENHEIM und HERRMANN ITZIG.

Durch Absättigung wässriger Lösungen von paramolybdänsauren oder trimolybdänsauren Alkalien in der Siedehitze mit den frischgefällten Oxydhydraten des Aluminiums, Chroms und Eisens erhielt STRUVE¹ eine Reihe wohl charakterisierter Salze von grosser Krystallisationsfähigkeit, denen die allgemeine Formel



zukommt. Diese damals als Doppelsalze bezeichneten Körper haben nach den heutigen Anschauungen alle Kennzeichen komplexer Verbindungen, da in ihnen die Reaktionen und Eigenschaften ihrer Komponenten teilweise verändert sind.

Noch sinnfälliger tritt dies bei den auf analogem Wege dargestellten Manganverbindungen zu Tage. Durch Kochen von Kaliumtrimolybdat oder Ammoniumparamolybdat mit Manganihydroxyd oder durch Einleiten von Chlor in die wässrigen Molybdatlösungen unter allmählichem Zusatz von Manganosulfat erhielt STRUVE blutrote Lösungen, aus denen sich die schwerlöslichen Salze in rubinroten Krystallen abschieden. Die Ausbeute der leicht zersetzlichen Körper war sehr gering und ihre Analyse, die nur beim Kalisalz ganz durchgeführt werden konnte, ergab eine von den analogen Aluminium-, Chrom- und Eisenverbindungen abweichende Formel

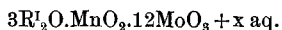


Neuerdings hat E. PÉCHARD³ diese Manganverbindungen wiederum untersucht und ihre Darstellungsmethode verbessert, indem er entweder den durch Mischen von Alkaliparamolybdaten und Mangansulfat erhaltenen Niederschlag von Alkalimanganomolybdat, in Wasser

¹ *Petersb. Akad. Ber.* 12, 142 und *Journ. pr. Chem.* (1854) 61, 449.

² *Compt. rend.* 125, 29—31.

suspendiert, in der Wärme mit verdünnter Permanganatlösung behandelte, solange die violette Permanganatfärbung der roten Färbung der Manganimolybdate Platz machte, oder, indem er eine Lösung von sauren Alkalimolybdaten und von Kaliumpermanganat durch organische Substanzen wie Alkohol oder Aldehyd reduzierte und vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrierte. Aus diesen Lösungen krystallisierte das gesuchte Ammonium- und Kalisalz in großer Menge aus; das Natriumsalz, sehr leicht löslich, wurde in großen rubinroten Krystallen, aber nicht analysenrein, erhalten. Die Untersuchung der Verbindungen ergab für dieselben die allgemeine Formel:



Im Gegensatz zu STRUVE wurden die Salze als Verbindungen des Mangandioxydes aufgefaßt, und diese Annahme fand durch die analytische Bestimmung des disponibelen Sauerstoffes nach der Oxalatmethode Bestätigung.

Waren diese Körper als beständige Verbindungen des Mangandioxydes und wegen des abweichenden Verhaltens des Mangans von den anderen Sesquioxyde bildenden Elementen von allgemeinerem Interesse, so waren sie besonders für die Untersuchungen des einen von uns, die sich auf die Verbindungen sehr schwacher komplexer Säuren erstrecken¹ von spezieller Wichtigkeit.

Es wurden deswegen die von PÉCHARD beschriebenen Salze genau nach dessen Vorschriften dargestellt. Die analytische Untersuchung der erhaltenen Körper, deren Eigenschaften vollständig mit PÉCHARD's Angaben übereinstimmten, führten jedoch ebenso wie in einem früheren Falle,² zu ganz anderen Resultaten, als sie dieser Autor erhalten hatte. Da zudem eine in theoretischer Hinsicht recht merkwürdige Reaktion beobachtet wurde, so seien die Ergebnisse der Analysen kurz mitgeteilt.

Ammoniummanganimolybdat.

Das Salz wurde nach den Angaben von PÉCHARD durch Einwirkung von Kaliumpermanganatlösung auf Ammoniummanganomo-

¹ Diese Zeitschr. 4, 352, 6, 176, 11, 175 und 15, 180.

² Diese Zeitschr. 6, 176 und 15, 180.

lybdat dargestellt und in tiefroten, schön ausgebildeten, quadratischen Tafeln krystallisiert erhalten. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, dagegen bei 70—80° in reichlichen Mengen löslich, sodaß es bei dieser Temperatur bequem umkrystallisiert werden kann. Zum Sieden erhitzt zersetzt sich die Lösung unter Abscheidung von Manganoxiden; ebenso bei Zusatz von Alkali.

Analysiert wurden vier verschiedene Präparate, teils mehrfach umkrystallisierte, teils direkt auskrystallisierte Produkte, die sämtlich dieselben Resultate ergaben. Es zeigte sich, daß die Verbindung Kali enthielt, was PÉCHARD übersehen hatte; aber auch sonst unterschied sich die Zusammensetzung dieses Kaliammoniumdoppelsalzes wesentlich von der angegebenen Formel.

Die Ammoniakbestimmung wurde in der üblichen Weise durch Destillation mit Natronlauge, Überführung des Ammoniaks in Ammoniumplatinchlorid und Wägung des daraus erhaltenen Platins ausgeführt. Zur Kalibestimmung wurden die Manganoxyde und Molybdänsäure durch chemisch reinstes Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberoxyd entfernt und das Kali nach Ausfällung des überschüssigen Quecksilbers als Sulfat zur Wägung gebracht. Die Molybdänsäure wurde gewichtsanalytisch durch Ausfällung mit Schwefelwasserstoff unter Druck und Überführung des Molybdänsulfides in Molybdänsäure,¹ sowie titrimetrisch durch Destillation mit Salzsäure und Jodkalium² bestimmt. Zur Manganbestimmung wurde das Filtrat der gewichtsanalytischen Molybdänbestimmung mit Schwefelammonium behandelt und die Menge des disponibelen Sauerstoffs nach der bekannten BUNSEN'schen jodometrischen Methode ermittelt.

Die letzteren Bestimmungen ergaben bei allen Präparaten mit ausserordentlicher Schärfe, daß das Salz nicht Mangandioxyd, wie PÉCHARD angiebt, sondern Sesquioxyd enthält.

Die Analysen führten zu folgenden Ergebnissen.

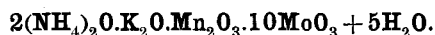
¹ Vergl. FRIEDHEIM und EULER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2063.

² Ebendasselbst 28, 2065.

Angewandte Substanz	Gefunden	Prozente	Mittel
g	g		
0.3742	0.0784 Pt	5.89 (NH ₄) ₂ O	5.87 (NH ₄) ₂ O
0.4587	0.1000 Pt	5.81 (NH ₄) ₂ O	
0.9774	0.2168 Pt	5.92 (NH ₄) ₂ O	
0.6145	0.0602 K ₂ SO ₄	5.29 K ₂ O	4.92 K ₂ O
0.8736	0.0701 K ₂ SO ₄	4.33 K ₂ O	
0.9700	0.0920 K ₂ SO ₄	5.13 K ₂ O	
0.5540	0.0494 MnS	8.11 Mn ₂ O ₃	8.46 Mn ₂ O ₃
0.5739	0.0518 MnS	8.20 Mn ₂ O ₃	
0.7422	0.0708 MnS	8.67 Mn ₂ O ₃	
0.2320	Titriert	8.40 Mn ₂ O ₃	
0.4518	„	8.76 Mn ₂ O ₃	
0.7266	„	8.31 Mn ₂ O ₃	
0.6153	„	8.76 Mn ₂ O ₃	
0.5540	0.4216 MoO ₃	76.10 MoO ₃	
0.7108	0.5434 MoO ₃	76.45 MoO ₃	
0.5422	0.5663 MoO ₃	76.30 MoO ₃	
0.2320	Titriert	76.30 MoO ₃	76.38 MoO ₃
0.4518	„	76.57 MoO ₃	
0.7266	„	76.47 MoO ₃	
0.6153	„	76.48 MoO ₃	

Differenz: 4.37 H₂O

Diese Werte führen zu der Formel:



	Erhalten im Mittel	Berechnet für $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot$ $10\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	Berechnet für PÉCHARD's Formel $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot$ $12\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	Berechnet für STRUVE's Formel $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot$ $16\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$
(NH ₄) ₂ O	5.87 %	5.51 %	7.57 %	8.85 %
K ₂ O	4.92 „	4.98 „	—	—
Mn ₂ O ₃	8.46 „	8.38 „	4.22 % MnO ₂	5.38 „
MoO ₃	76.38 „	76.35 „	83.84 „	78.42 „
H ₂ O	4.37 „	4.78 „	4.37 „	7.35 „

Kaliummanganimolybdat.

Das Kaliumsalz wurde auf drei verschiedenen Wegen erhalten.

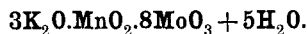
1. Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf eine Lösung von

Kaliumparamolybdat. Hierbei wurden sehr schlechte Ausbeuten erzielt, da Kaliumparamolybdat in warmer Lösung sehr schnell in schwer lösliches Kaliumtrimolybdat übergeht und dieses dem erhaltenen Produkte beigemengt bleibt. 2) Durch Umsetzung der mit Kaliumpermanganat behandelten Lösung von Natriumparamolybdat mit Kaliumchlorid. 3) Durch Umsetzung der Lösung des Ammoniumkaliumdoppelsalzes mit Kaliumchlorid. Nach der zweiten und dritten Methode wurde der Körper in großer Menge erhalten, als ein gelbrotes Salz, in schön ausgebildeten quadratischen Tafeln krystallisierend, in kaltem wie in heißem Wasser fast unlöslich. Eine Umkrystallisation konnte daher nicht vorgenommen werden; doch erwies die mikroskopische Untersuchung die vollständige Reinheit der analysierten Produkte.

Die Analysen wurden ebenso wie beim Ammoniumkaliumdoppelsalze ausgeführt; nur wurde hier auch das Kali nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt; einerseits nach Ausfällung der Metallsäuren durch Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberoxyd, andererseits im Filtrat der gewichtsanalytischen Molybdänsäure und Manganbestimmung. Die gewichtsanalytische und titrimetrische Manganbestimmung ergab merkwürdigerweise, daß anders wie im Ammoniumsalze in dieser Verbindung das Mangan als Dioxyd enthalten ist.

Angewandte Substanz	Gefunden	Prozente	Mittel
g	g		
0.6070	0.1908 K_2SO_4	17.00 K_2O	17.11 K_2O
0.5455	0.1731 K_2SO_4	17.16 K_2O	
0.6168	0.1955 K_2SO_4	17.16 K_2O	
1.0257	0.0544 MnS	5.43 MnO_2	5.32 MnO_2
0.5455	0.0282 MnS	5.31 MnO_2	
0.3062	Titriert	5.26 MnO_2	
0.1342	„	5.21 MnO_2	
0.4698	„	5.39 MnO_2	
1.0257	0.7334 MoO_3	71.60 MoO_3	71.67 MoO_3
0.4670	0.3346 MoO_3	71.65 MoO_3	
0.5455	0.3917 MoO_3	71.81 MoO_3	
0.2736	Titriert	71.71 MoO_3	
0.1342	„	71.90 MoO_3	
0.4698	„	71.48 MoO_3	
Differenz:			5.90 H_2O

Hieraus berechnet sich die Formel:



	Erhalten im Mittel	Berechnet für $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3$ + $5\text{H}_2\text{O}$	Berechnet für PÉCHARD'S Formel $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3$ + $4\text{H}_2\text{O}$	Berechnet für STRUVE'S Formel $5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot$ $16\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$
K ₂ O	17.11 %	17.50 %	13.00 %	14.97 %
MnO ₂	5.32 „	5.40 „	4.01 „	5.02 „, Mn ₂ O ₃
MoO ₃	71.67 „	71.52 „	79.67 „	73.15 „
H ₂ O	5.90 „	5.58 „	3.32 „	6.86 „

Das Natriumsalz konnten wir ebensowenig wie PÉCHARD in analysenreiner Form gewinnen. Es ist außerordentlich leicht löslich und krystallisiert erst aus ganz konzentrierter Lauge gemengt und durchwachsen mit überschüssigen Manganosalzen und Alkalimolybdaten in tiefroten großen Prismen aus. Wie PÉCHARD unter diesen Umständen die Formel $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 + 13\text{H}_2\text{O}$ begründen konnte ist nicht ersichtlich. Analysenbelege giebt er nicht an, ebensowenig wie für die angebliche „freie Säure“ $\text{MnO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$, eine schwarze blättrige Masse.¹

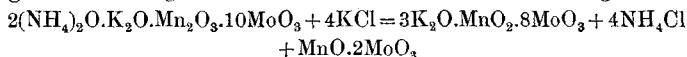
Für die große Abweichung der erhaltenen Analysenresultate von denen PÉCHARD'S kann eine Erklärung um so weniger erbracht werden, als die beiderseits erhaltenen Salze ihren Eigenschaften nach offenbar identisch waren. Trotz vielfacher Versuche konnten anders zusammengesetzte reine Körper auf den beschriebenen Wegen von uns nicht erhalten werden.

Wenn auch in der Litteratur der komplexen Säuren mehrere Fälle bekannt sind, daß auf analogem Wege erhaltene Salze verschiedener nahe verwandter Basen sich in ihrer Zusammensetzung

¹ Trotzdem zu vielen anorganischen komplexsauren Salzen erwiesenermaßen die „freien Säuren“ nicht existenzfähig sein können (vergl. FRIEDHEIM, *Diese Zeitschr.* 2, 317 und 6, 301), bemühen sich doch manche Autoren immer wieder solche zu beschreiben. Es sind diese dann meistens „amorphe oder sirupöse Massen“, die durch Behandlung des Barytsalzes mit Schwefelsäure gewonnen werden. Ihre Formel wird, wie im vorliegenden Falle, meist aus der Analogie mit den Salzen abgeleitet. Solche ungenauen und wenig begründeten Beobachtungen sind um so bedauerlicher, als sie in die Litteratur übergehen und die systematische Erforschung und theoretische Erklärung dieses komplizierten Gebietes immer mehr erschweren. Analogieformeln ohne analytische Belege sollten hier ganz vermieden werden.

unterscheiden,¹ so ist doch bei vorliegenden Körpern der Wechsel in der Oxydationsstufe des einen Säurebestandteiles besonders merkwürdig, und, soweit uns bekannt, bisher noch nirgends beobachtet worden. Diese Verschiedenheit in der Zusammensetzung war, wie oben erwähnt, nicht nur bei der direkten Darstellung des Ammonium bezw. Kaliumsalzes aus Ammoniummanganomolybdat bezw. Kaliummanganomolybdat nachzuweisen, sondern die Oxydationsstufe des Mangans in der komplexen Säure änderte sich auch direkt, wenn das Ammoniumkaliumdoppelsalz durch Kaliumchlorid in das Kaliumsalz übergeführt wurde.

Der tiefroten Lösung des Ammoniumkaliumsalzes wurde im Überschufs kaltgesättigte Kaliumchloridlösung zugesetzt. Es schied sich sofort das Kaliumsalz in großen Mengen krystallinisch ab. Blieb die Lösung im verschlossenen Gefäfs 12 Stunden stehen, so war das Kaliumsalz quantitativ ausgefallen und die darüber stehende Lauge wasserklar. Diese enthielt, wie qualitativ nachgewiesen wurde, Manganoxydulsalz und Molybdänsäure und die wiederholte quantitative Bestimmung ergab, daß fast genau auf ein Mol. Manganoxydul zwei Mol. Molybdänsäure in der Lösung enthalten waren. Bei längerem Stehen an der Luft schied die Lösung Manganoxydhydrat sowie Kaliumtrimolybdat ab. Diese Beobachtungen bestätigen die analytischen Ergebnisse und zeigen, daß die merkwürdige Umsetzung wahrscheinlich nach der Gleichung:



vor sich geht. Es wird also beim Übergang des Ammoniumsalzes in das Kalisalz Manganodimolybdat abgespalten, ein Vorgang, für den vorläufig eine befriedigende Erklärung kaum beizubringen ist. Er steht offenbar im Zusammenhang 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. Über weitere derartige Beobachtungen, die naturgemäß im engsten Zusammenhang mit der elektrolytischen Dissociation der komplexsauren Salze stehen, hofft der eine von uns demnächst berichten zu können.

¹ Vergl. *Diese Zeitschr.* 15, 189 u. a. m.