

Über Alkali-peroxymanganate(IV). I

Von R. SCHOLDER und ANNELIESE KOLB¹⁾

(Mit 1 Abbildung)

Inhaltsübersicht

Bei der Reaktion von Alkalimanganat(VI) oder Mn(II)-salz mit H_2O_2 in gekühlter alkalischer Lösung bilden sich leicht lösliche Alkaliperoxymanganate. Darstellung und Eigenschaften eines sehr unbeständigen, kristallisierten Kaliumperoxymanganats werden beschrieben. Es wird eine Methode zur Bestimmung des aktiven Gesamtsauerstoffs dieses Salzes und des bei der sauren Zersetzung resultierenden „Restwasserstoffperoxyds“ angegeben und damit gezeigt, daß das Mn 4-wertig vorliegt und daß 3 Peroxygruppen auf 1 Mn vorhanden sind. Dem Salz kommt die Formel $\text{K}_2\text{H}_2[\text{MnO}(\text{O}_2)_3] \cdot \text{aq.}$ zu.

Bei Versuchen, Alkalimanganate(IV) unter Umgehung des reaktionsträgen MnO_2 unmittelbar aus Alkalimanganaten(VI) herzustellen, wurde beobachtet, daß sich die gekühlte Lösung von K_2MnO_4 in etwa 30proz. Kalilauge bei Zugabe von reichlich H_2O_2 als Reduktionsmittel unter lebhafter O_2 -Entwicklung augenblicklich tief rotbraun färbte. Eine völlig klare Lösung gleicher Farbe erhielten wir auch beim langsamen Eintropfen von MnSO_4 -Lösung in auf -5°C gekühlte, mit Perhydrol versetzte 30proz. Kalilauge. Aus dieser ständig O_2 entwickelnden, schon bei Zimmertemperatur unbeständigen Lösung schied sich nach einiger Zeit $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$ aus, das jedoch bei erneutem Zusatz von H_2O_2 wieder mit tiefrotbrauner Farbe in Lösung ging. Diese Beobachtungen, insbesondere die Auflösung von frisch gefälltem MnO_2 in Lauge nach Zugabe von H_2O_2 zwingen zu dem in Anbetracht des bekannten Antagonismus zwischen MnO_2 und H_2O_2 überraschenden Schluß, daß letzteres nicht nur als Reduktionsmittel gegenüber K_2MnO_4 , bzw. als Oxydationsmittel gegenüber $\text{Mn}(\text{OH})_2$ in Funktion tritt, sondern offenbar am Aufbau der die intensive Färbung bedingenden löslichen Verbindung selbst beteiligt ist; in der Lösung mußte ein allerdings sehr unbeständiges Kalium-peroxymanganat mit wahrscheinlich 4-, evtl. 5-wertigem Mn enthalten sein.

¹⁾ ANNELIESE KOLB, Dissertation T. H. Karlsruhe 1948.

Weitere Versuche ergaben, daß für die Bildung und wenigstens zeitweilige Stabilisierung der rotbraunen Lösung 3 Bedingungen erfüllt sein müssen: hohe Konzentration an KOH und ständige starke Kühlung auf -10° bis -18° . Nach zahlreichen Fehlschlägen gelang es schließlich, das die Färbung bedingende Kaliumperoxymanganat nach folgender Arbeitsweise in kristalliner Form abzuscheiden:

In ein auf -10° gekühltes Gemisch von 25 cm³ Perhydrol und 25 cm³ H₂O trägt man unter ständiger Kühlung so langsam 40 g KOH in Plätzchen ein, daß dabei die Temperatur nie über -5° ansteigt; die nur mäßig O₂ abgebende, auf -15° gekühlte Lösung wird rasch durch eine gekühlte Jenaer Glasfilternutsche G 3 filtriert und im Verlauf von 10–15 Minuten dann tropfenweise mit einer stets frisch bereiteten, schwach alkalisch gestellten K₂MnO₄-Lösung (s. u.) unter lebhaftem Rühren und guter Kühlung versetzt. Dabei muß die Temperatur des Reaktionsgemisches, die nie über -14° ansteigen soll, ständig beobachtet werden. Die bei der Reaktion auftretende, starke positive Wärmetönung ist einerseits durch die Oxydation von H₂O₂ durch Mn(VI), andererseits durch die beim Manganatzusatz verstärkt einsetzende katalytische H₂O₂-Zersetzung bedingt. Es besteht daher ständig die Gefahr, daß bei stärkerem Temperaturanstieg diese H₂O₂-Zersetzung die Oberhand gewinnt und durch Kühlung nicht mehr eingedämmt werden kann. Aus der fast schwarzen auf -17 bis -18° C gekühlten Reaktionslösung scheidet sich sehr bald eine tiefdunkle Kristallisation in guter Ausbeute ab.

Zur Darstellung der verwendeten K₂MnO₄-Lösung werden 3,5 g feinst gepulvertes KMnO₄ in eine Lösung von 30 g KOH in 30 cm³ H₂O eingetragen; das Gemisch wird am Rückflußkühler einige Minuten gekocht. Das nach Abkühlung auf Zimmertemperatur reichlich abgeschiedene K₂MnO₄ wird abfiltriert; 5 g des feuchten, noch Mutterlauge enthaltenden Salzes werden sogleich in 20 cm³ H₂O + 0,5–1 g KOH gelöst.

Isolierung

Die Filtration des ausgeschiedenen Kaliumperoxymanganats muß unter Kühlung der mit Uhrglas bedeckten Glasfilternutsche auf -15° bis -18° durchgeführt werden. Die Mutterlauge kann zwar, ohne daß das Salz O₂ abgibt, durch 20proz. Kalilauge von -15° verdrängt werden. Jedoch unterliegen so behandelte Präparate anschließend einer besonders raschen Zersetzung. Geeigneter als Waschflüssigkeit ist 3proz. methylalkoholische Kalilauge von -20° , in der das Salz unlöslich ist. Spätere Versuche ergaben jedoch, daß bei Verwendung von wässriger oder methylalkoholischer Kalilauge das ursprüngliche Verhältnis Mn:K eine Veränderung erfährt. Als einzige, wirklich brauchbare Waschflüssigkeit erwies sich schließlich Aceton von -25° bis -35° ; es ver-

drängt die Mutterlauge ohne Nebenreaktion vollständig und läuft nach mehrmaligem Auswaschen völlig farblos ab. Man erhält so reines, meist grobkristallines, glitzerndes, braunschwarzes Kaliumperoxymanganat. Unter dem Mikroskop erkennt man bei rascher Beobachtung auf stark gekühltem Objektträger unregelmäßig begrenzte, teilweise zerschlissene, vielfach aggregierte in der Durchsicht braune Plättchen.

Chemisches Verhalten

Das Salz löst sich in schwach alkalischem H_2O von Zimmertemperatur rasch mit rotbrauner Farbe; fast gleichzeitig tritt jedoch unter O_2 -Abgabe und MnO_2 -Ausscheidung Zersetzung ein; mit H_2O von 0° erhält man intermediär eine klare Lösung, die sich aber auch schon im Laufe einer Minute zersetzt. Aus der wesentlich haltbareren Lösung in starker Kalilauge (15–30% KOH) von -3° bis -10° scheidet sich beim langsamen Anstieg der Temperatur ein feinkristalliner, schwarzbrauner Bodenkörper aus, für den Mn:O aktiv wie 1:0,92 bzw. 0,97 gefunden wurde. Trägt man eine Probe des Salzes in gekühlte 2 n- H_2SO_4 ein, so entsteht augenblicklich unter O_2 -Entwicklung eine farblose Lösung von $MnSO_4$, in der sich mit Titanylsulfat reichlich H_2O_2 nachweisen läßt, das durch die Reaktion mit dem höheren Manganoxyd nicht verbraucht wurde. Versucht man das gekühlte, acetonfeuchte Präparat auf Ton zu trocknen, so tritt sehr schnell Zersetzung ein unter Bildung von löslichem Manganat(VI) neben einem in H_2O unlöslichen dunklen Rückstand. Das auf Ton rasch von Aceton befreite Salz verpufft beim trocknen Erhitzen; in einem Falle trat eine Explosion unter Zertrümmerung des Wägeggläschens ein. Zahlreiche Versuche, das Salz trocken und noch unzersetzt zur Wägung zu bringen, schlugen fehl; bei der Analyse konnten daher nur die Verhältniszahlen der unter Aceton von -60° bis -70° mindestens 2 Tage ohne jede Zersetzung haltbaren Präparate bestimmt werden.

Kalium-peroxymanganat(IV)

Bevor wir die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Angriff nahmen, ermittelten wir bei einigen mit Aceton von -25° gewaschenen Präparaten, die aus Lösungen nach S. 42, jedoch mit wechselnden Mengen KOH dargestellt worden waren, zunächst das Verhältnis Mn:K, um so ein einfaches Kriterium für deren Einheitlichkeit zu bekommen. Dabei ergaben sich vor allem in Abhängigkeit von der KOH-Konzentration der Reaktionslösung wechselnde, nicht ganzzahlige Verhältniszahlen zwischen 2 und 3 Kalium auf 1 Mn obwohl diese Kristallisationen unter

dem Mikroskop ein einheitliches und untereinander weitgehend formgleiches Bild lieferten. Für die weiteren Versuche wurde die „Primärkristallisation“ mit 40 g KOH nach S. 42 immer wieder neu hergestellt und einer verschiedenartigen Behandlung unterworfen.

Zunächst wurde die gesamte Ausbeute nach der Filtration sogleich in 25 cm³ 20proz. Kalilauge (+ 1 cm³ Perhydrol) von -12° eingetragen und 20–60 Minuten bei dieser Temperatur digeriert; dabei geht ein kleinerer Teil des Salzes tiefrotbraun in Lösung. Nach der bei -12° durchgeführten Filtration wurde erst mit 20proz. Kalilauge von -12°, anschließend mehrfach mit Aceton von -35° gewaschen; die Analyse ergab gegenüber der Primärkristallisation niedrigere Kaliumverhältniszahlen zwischen 2,05 und 2,50 auf 1 Mn. Ein Präparat mit 2,32 K auf 1 Mn wurde mit alkalischem Methanol (3% KOH) von -25° intensiv gewaschen, anschließend mit Aceton und enthielt nummehr auf 1 Mn 1,99 K. Weitere Versuche ergaben folgende, einfache Methode zur Reindarstellung des Dikaliumsalzes: Die nach S. 42 erhaltene Primärkristallisation wird bei -18° filtriert, dreimal mit je 10 cm³ 20proz. Kalilauge von -15° gewaschen und in 100 cm³ 3% KOH enthaltendes, filtriertes Methanol von -20° bis -25° eingetragen. Die kristalline Suspension wird in verschlossenem Gefäß 15–20 Minuten unter gelegentlichem Umschütteln in einer Aceton-CO₂-Kältemischung von -20° bis -25° gehalten, dann bei -18° filtriert, dreimal mit 10 cm³ alkalischem Methanol von -25° und anschließend 3–4mal mit Aceton von -30 bis -35° gewaschen. Das Salz wird unter Aceton von -70° aufbewahrt.

Die Analyse von 6 so dargestellten Präparaten ergab

$$\text{Mn:K} = 1:1,98; 2,01; 2,00; 1,99; 2,00; 1,99.$$

Zur Mn-K-Bestimmung wurde eine ausreichende Menge des acetonefeuchten Salzes in eiskaltes H₂O eingetragen, das sogleich sich abscheidende, K-haltige MnO₂ · aq mit verdünnter H₂SO₄ + SO₂ gelöst, Mn mit NH₃ + H₂O₂ als höheres Manganoxyd gefällt und als Mn₃O₄ gewogen, K im Filtrat als K₂SO₄ bestimmt.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs

Zur Konstitutionsermittlung war es notwendig, sowohl den gesamten aktiven Sauerstoff, bezogen auf das System K₂O/MnO/H₂O als auch dessen Aufteilung in Peroxydsauerstoff einerseits und den in Form eines höheren Manganoxyds gebundenen Sauerstoff andererseits zu bestimmen. Damit fand dann gleichzeitig die Frage nach der Wertigkeit des Mn in dem dargestellten Kaliumperoxymanganat ihre Beantwortung.

Versuche einer jodometrischen Bestimmung des aktiven Gesamtsauerstoffs schlugen fehl, da gleichzeitig O₂-Entwicklung eintrat. Dagegen gelang es den aktiven Sauerstoff durch Zersetzung des Salzes mit verdünnter H₂SO₄ in geschlossener Apparatur exakt zu bestimmen; dabei wurde der sich entwickelnde Sauerstoff, der einerseits aus der Reaktion des höheren Manganoxyds mit H₂O₂, andererseits aus einer mehr oder weniger starken katalytischen Zersetzung von H₂O₂ resul-

tierte, gasvolumetrisch gemessen. Das in der $MnSO_4$ -Lösung noch vorhandene H_2O_2 wurde anschließend mit $n/10$ $KMnO_4$ titriert und zuletzt der Mn-Gehalt dieser Lösung gravimetrisch als Mn_3O_4 ermittelt, wobei die dem zugesetzten $n/10$ $KMnO_4$ entsprechende Mn-Menge in Abzug gebracht wurde.

Die verwendete Apparatur bestand aus folgenden, hintereinander geschalteten Einzelteilen: mit Steigrohr versehener, luftfreier CO_2 -Kipp, Blasenähler mit Hg, U-Rohr mit Silikagel, Zersetzungsgefäß, 400 cm^3 fassendes U-Rohr als Zusatzvolumen, Kühlschlange im Dewargefäß als Kühlfalle zur Kondensation von Acetondampf, Azotometer. Das in ein Dewargefäß eingesetzte Zersetzungsgefäß (etwa 100 cm^3) ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Zur Durchführung der Bestimmung wurde das auf -75° gekühlte Zersetzungsgefäß mit 3–4 cm^3 Aceton von -70° beschickt und in dieses vorsichtig eine ausreichende Menge des unter Aceton von -70° aufbewahrten Salzes mittels eines langen, ebenfalls tiefgekühlten Spatels eingetragen. Über das in die Apparatur eingesetzte Zersetzungsgefäß wurde sogleich wieder ein Dewargefäß mit Kältemischung von -75° geschoben; ebenso wurde die Kühlschlange vor dem Azotometer auf -70° gehalten. Durch Blindversuch war zuvor festgestellt worden, daß sich bei der gewählten Versuchsanordnung keinerlei Acetondampfdruck im Azotometer bemerkbar machte. Nach etwa 35–45 Minuten andauerndem Durchleiten von CO_2 war die gesamte Apparatur völlig luftfrei. Nunmehr wurde H 1 (Abb. 1) geschlossen und das Dewargefäß I entfernt. Infolge der einsetzenden Erwärmung stiegen im Azotometer sogleich sehr lebhaft CO_2 -Blasen auf; dieser Vorgang kann durch kurzes zwischenzeitliches Kühlen des Zersetzungsgefäßes gebremst werden. Schließlich wurde über dieses ein Dewargefäß mit einer Kältemischung von -40° geschoben und abgewartet, bis kein CO_2 mehr in das Azotometer übertrat. Der Tropftrichter wurde durch H 2 mit etwa 50 cm^3 gekühlter, wenig Eiskristalle enthaltender 2 n- H_2SO_4 beschickt, H 2 geschlossen, Dewargefäß I entfernt und 1–2 cm^3 H_2SO_4 unter einem N_2 -Überdruck von 50 cm Hg durch den geöffneten Hahn H 3, der sofort wieder geschlossen wurde, in das Zersetzungsgefäß gedrückt. Es trat sogleich eine starke, stoßartige Gasentwicklung ein, die es notwendig machte, den Verschluß des Zersetzungsgefäßes durch starke Drahtspiralen zu sichern. Nach kurzer Zeit wurde erneut 1–2 cm^3 und anschließend noch etwa 35 cm^3 H_2SO_4 zugegeben. H 3 wurde so zeitig geschlossen, daß noch etwa 10 cm^3 H_2SO_4 im Tropftrichter verblieben. In dem leicht hin und her bewegten Zersetzungsgefäß entstand sehr rasch eine völlig farblose, noch O_2 abgebende Lösung. Nach Öffnen von H 1 wurde der gesamte entwickelte Sauerstoff mit CO_2 in das Azotometer gespült, wobei die sich allmählich auf Zimmertemperatur erwärmende Reaktionslösung immer wieder leicht geschüttelt wurde. Das erhaltene Gasvolumen lieferte den einen Teil des aktiven Sauerstoffs in g O. Aus dem Zersetzungsgefäß wurde die farblose

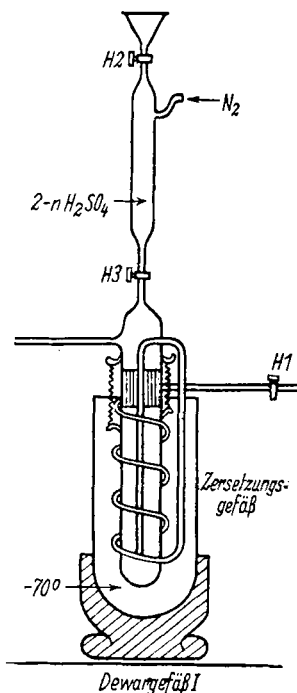


Abb. 1

Lösung quantitativ in ein Becherglas gespült, das darin vorhandene restliche H_2O_2 mit $n/10 \text{ KMnO}_4$ titriert und ebenfalls in g O umgerechnet; anschließend erfolgte die Bestimmung des Mn-Gehaltes der Lösung.

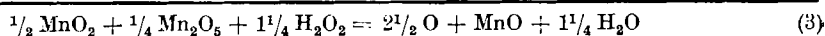
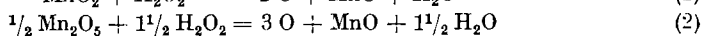
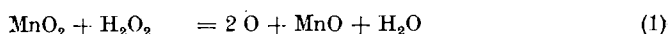
In Tabelle 1 sind die Ergebnisse von 6 mit verschiedenen Präparaten durchgeführten Bestimmungen wiedergegeben.

Tabelle 1
Bestimmung des aktiven Gesamtsauerstoffs

Nr.	g-Atom O auf 1 g-Atom Mn		gesamt
	gasvolum. (O_2)	titrimetr. (H_2O_2)	
1	2,48	1,55	4,03
2	2,43	1,63	4,06
3	2,52	1,47	3,99
4	2,51	1,50	4,01
5	2,50	1,46	3,96
6	2,57	1,39	3,96

Es ist ersichtlich, daß auf 1 g-Atom Mn sehr genau 4,0 g-Atome aktiver Sauerstoff vorhanden sind. Die Aufteilung zwischen gasvolumetrisch und titrimetrisch als Rest- H_2O_2 ermitteltem O ist bei den angeführten Versuchen mit 6 verschiedenen Präparaten so gleichförmig, daß man versucht

sein könnte, aus dem Mittelwert von 2,5 g-Atom gasförmig entwickeltem Sauerstoff auf die Wertigkeit des Mn in dem dargestellten Peroxymanganat zu schließen; es würde bedeuten, daß die eine Hälfte des Mn 4-, die andere 5-wertig vorliegt, entsprechend den in saurer Lösung geltenden Gleichungen:



Tatsächlich ist die Gleichförmigkeit der nach Tabelle 1 gefundenen Aufteilung des aktiven Gesamtsauerstoffs nur das Ergebnis einer völlig gleichartigen und exakten Versuchsdurchführung. Bei bisher nicht erwähnten, anfänglich in einer einfacheren Apparatur ohne die oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln durchgeführten Versuchen entsprachen 3,80–3,93 g-Atom insgesamt gefundenem aktiven Sauerstoff gasvolumetrische Werte von 3,1 bis 3,6 g-Atom O und titrimetrische Werte zwischen 0,3 und 0,8. Die richtige Interpretation der Zahlenwerte von Tabelle 1 besagt, daß das Mn in dem oben beschriebenen Kaliumperoxymanganat ausschließlich 4-wertig vorliegt; von den insgesamt gefundenen 4 aktiven O-Atomen liegen daher 3 als Peroxygruppen vor, die bei der Einwirkung von H_2SO_4 intermediär als 3 Mol H_2O_2 abgespalten werden. Von diesen reagiert sofort 1 Mol H_2O_2 mit 1 Mol MnO_2 nach Gl. (1) und liefert 2 g-Atom O; gleichzeitig wird bei der oben beschriebenen Durchführung der Säurezersetzung stets ziemlich genau $\frac{1}{2}$ Mol H_2O_2 kataly-

tisch zersetzt entsprechend $\frac{1}{2}$ g-Atom O gasförmig. Die Richtigkeit dieser Auffassung konnte durch eine differenzierte Methode der Rest- H_2O_2 -Bestimmung sicher bewiesen werden.

Bestimmung des Rest-Wasserstoffperoxyds

Die Bestimmung wurde unter Verzicht auf den gasförmig entweichenden Sauerstoff im Becherglas durchgeführt. Gegenüber der Zersetzung in der Apparatur ist wesentlich, daß die gekühlte Säure in einem Guß zugesetzt und gleichzeitig stark geschwenkt werden kann. Dadurch wird die intermediäre Bildung von MnO_2 mit einigem Geschick nahezu vollkommen vermieden und damit auch die katalytische H_2O_2 -Zersetzung auf ein Mindestmaß reduziert, im günstigsten Falle sogar völlig inhibiert. Die Versuche wurden mit 2- und 4-normaler H_2SO_4 und 4-molarer H_3PO_4 bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Am besten bewährte sich folgende Arbeitsweise:

In einem 400 cm³ Becherglas werden 3–5 cm³ Aceton auf etwa -60° gekühlt; gleichzeitig kühlt man 80–100 cm³ 4 n- H_2SO_4 auf etwa -8° , so daß die Säure einen kleinen Anteil an Eiskristallen enthält. Man trägt eine Probe der Substanz in das tiefgekühlte Aceton im Becherglas ein und übergießt diese unter lebhaftem Umschwenken sehr schnell mit der 4 n- H_2SO_4 . In der in kürzester Zeit entstehenden farblosen Lösung wird das Rest- H_2O_2 und das Mn wie oben angegeben titrimetrisch bzw. gravimetrisch bestimmt.

Tabelle 2
Bestimmung des Rest-Wasserstoffperoxyds

Säure	Temp.	Mol H_2O_2 auf 1 g-Atom Mn
2 n- H_2SO_4	15°	– 0,61 – 0,77 –
	-5°	– 1,39; 1,53 – 1,26; 1,38 – 1,26; 1,44 – 1,43; 1,56
4 n- H_2SO_4	-8°	– 1,85 – 1,94 – 1,87; 2,00 – 1,93; 1,97 – 1,78; 2,02 – 1,85; 2,01 – 1,91; 2,03
4 n- H_3PO_4	-10°	– 1,77 – 1,92 –

Von den einwandfrei nachgewiesenen 4 Atomen aktiven Sauerstoff auf 1 Mn müßten unter Vermeidung jeglicher katalytischen H_2O_2 -Zersetzung bei 6-wertigem Mn 1 Rest- H_2O_2 , bei 5-wertigem $1\frac{1}{2}$ und 4-wertigem 2 gefunden werden. Aus Tabelle 2 ergibt sich, daß in der farblosen MnSO_4 -Lösung bei geeigneter Durchführung der Bestimmung (4 n- H_2SO_4 ; -8°) 1,78–2,03 Mol Rest- H_2O_2 auf 1 g-Atom Mn vorhanden waren. Danach muß das Mn im dargestellten Kalium-peroxymanganat 4-wertig sein bei gleichzeitiger Gegenwart von 3 Peroxygruppen. Die Tabelle zeigt außerdem, daß die für das Rest- H_2O_2 gefundenen Werte

sehr stark temperaturabhängig sind; Maximalwerte werden nur bei starker Kühlung und, wie aus dem Vergleich mit Tabelle 1 hervorgeht, bei rascher intensiver Durchmischung von Säure und fester Substanz erhalten. Auch in diesem Falle ergeben sich Schwankungen zwischen 1,8 und 2,0 Mol H_2O_2 , selbst bei mit derselben Substanz innerhalb kurzer Zeit durchgeführten Parallelbestimmungen (in Tabelle 2 durch; getrennt). Die völlige Vermeidung der katalytischen Zersetzung von H_2O_2 ist von nicht ganz kontrollierbaren Umständen z. B. der Zusammenballung der Substanz abhängig; wesentlich ist, daß die Zahl 2,0 als oberer Grenzwert für das Rest- H_2O_2 in keinem Fall überschritten wurde.

Konstitution des Kalium-peroxymanganats(IV)

Aus den Verhältniszahlen $\text{Mn(IV)}:\text{K}:\text{Peroxydsauerstoff} = 1:2,0:3,0$ ergibt sich zunächst als einfachste Formulierung K_2MnO_6 , das Dikaliumsalz einer Meta-mangan(IV)-säure H_2MnO_3 , in der alle 3 O durch Peroxygruppen ersetzt sind. Dabei wird die, wie später gezeigt werden kann, sehr wahrscheinliche Annahme gemacht, daß der gesamte Peroxydsauerstoff in echter peroxydischer Bindung vorliegt und nicht etwa teilweise als Peroxyhydrat. Es muß jedoch noch berücksichtigt werden, daß beim Erhitzen des mit Aceton gewaschenen und dann kurz auf gekühltem Ton getrockneten Salzes unter gleichzeitiger Zersetzung erhebliche Mengen H_2O nachweisbar waren. Dieser qualitative Befund konnte in einem einzigen Falle quantitativ bestätigt werden, bei dem es gelang, das mit Aceton gewaschene Salz nahezu trocken für die Mn-K-Bestimmung zur Wägung zu bringen, bevor Zersetzung eintrat. Dabei wurden 17,34% Mn und 24,70% K (Mn:K = 1:2,00) gefunden. Aus der Differenz zwischen dem Molekulargewicht von K_2MnO_6 (229,12) und dem aus den gefundenen Mn-Prozenten errechneten Molekulargewicht von 316,8 ergibt sich ein wahrscheinlicher Wassergehalt von 4 Mol H_2O auf 1 Mn, wenn man gleichzeitig berücksichtigt, daß dem Salz immerhin noch geringe Mengen Aceton anhafteten. An Stelle der danach sich ergebenden Formel $\text{K}_2\text{MnO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ muß das Salz jedoch mit Sicherheit, wie in einer demnächst erscheinenden Arbeit gezeigt werden soll, als saures Salz einer 3-fach peroxydierten Orthomangan(IV)-säure, H_4MnO_4 , aufgefaßt werden; es ist ein hydratisiertes Dikalium-dihydrogeroxotriperoxo-Manganat(IV), $\text{K}_2\text{H}_2[\text{MnO}(\text{O}_2)_3] \cdot \text{aq}$.

Karlsruhe, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 16. Mai 1949.)