

Über Alkali-peroxymanganate(IV). II

Von R. SCHOLDER und ANNELIESE KOLB

Inhaltsübersicht

Die systematische Untersuchung der in der ersten Arbeit erwähnten Primärkristallisationen führte zur Auffindung der Verbindung $K_2H[MnO(O_2)_3] \cdot aq$, die mit $K_2H_2[MnO(O_2)_3] \cdot aq$ einfach zusammengesetzte Molekülverbindungen bildet. Versuche zur Darstellung eines Kalium-tetraperoxomanganats (IV) lieferten nicht diese Verbindung, sondern eine Mischkristallreihe von Oxotriperoxo- mit Tetraperoxo-Manganat (IV)-Anionen. Eine entsprechende Mischkristallreihe ergab sich auch bei der Untersuchung der Natrium-peroxymanganate; die Verbindung $Na_2H_2[MnO(O_2)_3] \cdot aq$ wurde in reiner Form dargestellt. Zum Abschluß wird die Konstitution der Alkaliperoxymanganate(IV) und der Verlauf der bekannten katalytischen Zersetzung von H_2O_2 durch MnO_2 erörtert.

In der ersten Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß sich bei der Einwirkung von H_2O_2 auf K_2MnO_4 in gekühlter, stark alkalischer Lösung das Kaliumsalz einer Peroxymangan(IV)-säure bildet. Durch Nachbehandlung der aus solchen Lösungen sich abscheidenden Primärkristallisationen mit gekühlter 20proz. Kalilauge und anschließend mit gekühltem, 3% KOH enthaltendem Methanol konnte reines, sehr zersetzliches Dikaliumdihydrogen-oxotriperoxo-manganat(IV) $K_2H_2[MnO(O_2)_3] \cdot aq$ dargestellt werden. Dagegen blieb die Zusammensetzung der Primärkristallisation zunächst ungeklärt; es wurde lediglich festgestellt, daß sich bei diesem das Verhältnis Mn:K in Abhängigkeit von der KOH-Konzentration der Reaktionslösung trotz gleichen und einheitlichen mikroskopischen Bildes änderte.

Die Primärkristallisationen

Durch eine besondere Versuchsreihe, bei der lediglich die KOH-Konzentration des Ansatzes in allerdings sehr viel weiteren Grenzen als bisher variiert wurde, gelang es, den Charakter dieser Primärkristallisation aufzuklären.

Die Versuche wurden, wie auf S. 235 (l. c.) beschrieben, mit 15–45 g KOH durchgeführt (Mischung aus 25 cm³ H₂O + 25 cm³ Perhydrol von –10° mit KOH versetzt, Lösung auf –15° gekühlt, alkalische K_2MnO_4 -Lösung aus 5 g feuchtem K_2MnO_4 , 20 cm³ H₂O +

¹⁾ R. SCHOLDER u. ANNELIESE KOLB, Z. anorg. Chem. **260**, 41 (1949).

0,5 g KOH zugesetzt). Aus der auf -18° gekühlten, tief dunkelrotbraunen Lösung schied sich bei höherer KOH-Konzentration schon in den ersten Minuten, bei geringerer erst nach 15–20 Minuten eine einheitliche Kristallisation ab, die unter Kühlung abfiltriert (vgl. S. 235 1. c.), anschließend 4–6mal mit reichlich Aceton von -30° gewaschen und in Aceton von -70° aufbewahrt wurde. Nach den früher beschriebenen Methoden bestimmten wir von den acetonfeuchten Präparaten das Verhältnis Mn:K und meist auch Mn:akt. Gesamtsauerstoff, während auf die Bestimmung des Restwasserstoffperoxyds in Anbetracht der sehr eingehenden Untersuchung der Verbindung $K_2H_2[MnO(O_2)_3] \cdot aq$ verzichtet wurde. Besonders wichtig war auch die stets durchgeführte Prüfung des mikroskopischen Bildes.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 1 wiedergegeben; es erwies sich als notwendig, den Ansatz mit 40 g KOH mehrfach zu wiederholen.

Tabelle 1
Primärkristallisationen

Nr.	g KOH in 25 cm ³ H ₂ O + 25 cm ³ H ₂ O ₂ 30proz.	Darstellung Kristallform	Analyse: gef. auf 1 Mn			
			K	Aktiver Sauerstoff		Rest- H ₂ O ₂
			ges.	gasvol.		
1	15	keine Kristallisation	—	—	—	—
2	17,5	sehr geringe Ausbeute	—	—	—	—
3	20,0	Prismen, grobkristallin	2,32	—	—	—
4	22,5	Prismen, grobkristallin	2,35	—	—	—
5	25	Prismen; grobkristallin	2,53	3,99	2,27	1,72
5a	25	Prismen, grobkristallin	2,54	—	—	—
6	27,5	Prismen, grobkristallin	2,51	—	—	—
7	30,0	Prismen, grobkristallin	2,68	4,01	2,33	1,68
8	32,5	Prismen, grobkristallin	2,68	—	—	—
9	35,0	Prismen, grobkristallin	2,78	4,07	2,43	1,64
10	38,0	dünne Platten	3,04	4,06	2,51	1,55
10a	38,0	dünne Platten	3,05	4,03	2,37	1,66
11	40,0	dünne Platten	3,02	4,06	2,42	1,64
11a	40,0	dünne Platten	2,96	—	—	—
11b	40,0	dünne Platten	3,02	4,05	2,34	1,71
11c	40,0	dünne Platten	3,22	—	—	—
11d	40,0	dünne Platten	3,26	4,27	2,59	1,68
11e	40,0	dünne Platten	3,18	4,23	3,03	1,20
12	45,0	feinkristallin	3,34	4,31	3,01	1,30

Der mit 15 g KOH angesetzte Versuch Nr. 1 lieferte keine Kristallisation; trotz ständiger starker Kühlung zersetzte sich die Lösung nach etwa 30 Minuten unter MnO₂-Abscheidung. Mit 17,5 g KOH (Nr. 2) schied sich eine so geringe Kristallisation ab, daß sie zur Analyse nicht ausreichte. Bei Erhöhung der Mn-Konzentration trat rasch Zersetzung ein.

Für die kristallinen Phasen der Versuche 3—11b ist charakteristisch, daß sie auf 1 Mn 4 Atome aktiven Sauerstoff und somit wie das Dikaliumperoxymanganat(IV) ein Oxo-triperoxomanganat(IV)-Anion enthalten. Die K-Verhältniszahlen steigen allgemein mit zunehmender KOH-Konzentration der Lösung an. Bei den Versuchen 10 bis 11b wurden K-Zahlen zwischen 2,96 und 3,05 K auf 1 g-Atom Mn gefunden. Hier liegt offenbar ein reines Trikaliumsalz vor, das entsprechend dem Dikaliumsalz als $K_3H[MnO(O_2)_3] \cdot aq$ formuliert werden kann. Es kristallisiert in Form dünner, unregelmäßig begrenzter, vielfach aggregierter, im durchfallenden Licht brauner Plättchen. Der Existenzbereich des reinen Salzes ist sehr schmal; man bekommt es zuverlässig nur aus einem Ansatz mit 38,0 g KOH. Aus Tabelle 1 ist weiterhin ersichtlich, daß das Dikaliumsalz $K_2H_2[MnO(O_2)_3] \cdot aq$ als Primärkristallisation nicht erhältlich ist. Die K-Zahlen der Versuche 3—9 liegen vielmehr stets zwischen 2,0 und 3,0. Man könnte daran denken, diese sehr einheitlichen, ziemlich grobkristallinen Phasen, die alle im Unterschied von Trikaliumsalz in zumeist aggregierten Prismen kristallisieren, als Glieder einer isomorphen Mischkristallreihe des Di- und Trikaliumsalzes aufzufassen. Bei genauerer Betrachtung und insbesondere bei der graphischen Darstellung der K-Verhältniszahl in Abhängigkeit von der zugesetzten KOH-Menge erkennt man jedoch, daß die K-Zahl nicht gleichmäßig mit der KOH-Menge ansteigt; vielmehr stellen sich bestimmte einfache Zahlenverhältnisse Mn:K ein. Die Kristallisationen 3—9 sind aus dem Di- und Trikaliumsalz in einfachen Molverhältnissen aufgebaute, definierte feste Phasen, wie sie in der Chemie der Komplexverbindungen immer wieder beobachtet werden.

Für diese Auffassung spricht auch die völlige Reproduzierbarkeit der Ergebnisse (vgl. die Parallelversuche 5 und 5a, für das reine Trikaliumsalz 10 und 10a).

In der nebenstehenden Tabelle 2 ist die molare Zusammensetzung der kristallinen Phasen aus den Komponenten $K_2H_2[MnO(O_2)_3] \cdot aq = (I)$ und $K_3H[MnO(O_2)_3] \cdot aq = (II)$ in Abhängigkeit von der KOH-Menge des Ansatzes angegeben.

Tabelle 2

Nr.	Ansatz g KOH	Kristalline Phase
3—4	20—22,5	2 Mol (I) + 1 Mol (II)
5—6	25—27,5	1 Mol (I) + 1 Mol (II)
7—8	30—32,5	1 Mol (I) + 2 Mol (II)
9	35	1 Mol (I) + 3 Mol (II)
10—11b	38—40	II

Einer besonderen Erwähnung bedürfen die Ergebnisse der mit 40 g KOH völlig gleichartig durchgeführten Versuche 11—11e, bei denen nur teilweise (Nr. 11, 11a, 11b)

das reine Trikaliumsalz resultiert, während bei den Versuchen 11c, 11d und 11e zwar gleich aussehende und ebenfalls einheitliche Kristallisationen erhalten wurden, deren K-Zahlen jedoch außerhalb der analytischen Fehlergrenze über 3,0 hinausgingen (K = 3,18—3,26). Wie die Bestimmung des aktiven Gesamtsauerstoffs bei 11d und 11e zeigte, erhöhte sich mit der K-Zahl auch die Verhältniszahl für den aktiven Gesamtsauerstoff und zwar im gleichen Maße. Entsprechende Verhältniszahlen für K und aktiven Sauerstoff lieferte schließlich auch der mit 45 g KOH durchgeführte Versuch Nr. 12.

Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, daß bei den Versuchen 11c—12 Mischkristalle des Trikaliumsalzes (II) mit einem bisher nicht beobachteten Tetrakaliumsalz einer Tetraperoxo-mangan(IV)-säure $K_4[Mn(O_2)_4] \cdot aq =$ (III) erhalten wurden. In Tabelle 3 wurde unter dieser Annahme die Zusammensetzung der Mischkristallisationen 11d, 11e und 12 aus der gefundenen K-Zahl berechnet und die dadurch theoretisch geforderte Sauerstoffzahl mit der experimentell ermittelten verglichen; die Übereinstimmung ist in Anbetracht der nicht ganz einfachen Bestimmung des aktiven Gesamtsauerstoffs sehr gut.

Tabelle 3

Nr.	Mischkristall	K-Zahl	aktiv. Gesamtsauerst.	
			ber.	gef.
11e	0,82 Mol (II) + 0,18 Mol (III)	3,18	4,18	4,23
11d	0,74 Mol (II) + 0,26 Mol (IV)	3,26	4,26	4,27
12	0,66 Mol (II) + 0,34 Mol (III)	3,34	4,34	4,31

Aus den Versuchen 11—12 ist ersichtlich, daß man es bei Anwendung von 40 g KOH nicht mehr in der Hand hat, ob reines Trikaliumsalz (II) auskristallisiert oder ein Mischkristall entsprechend Tabelle 3. Auch bei sehr gleichmäßigem Arbeiten sind kleinere Unterschiede im H_2O_2 -Gehalt der Reaktionslösung nicht vermeidbar, da schon beim Lösen des KOH trotz Kühlung eine allerdings nur sehr mäßige, aber sicher nicht immer gleiche H_2O_2 -Zersetzung beginnt. Für Versuche dieser Reihe wurde stets dasselbe 88proz. KOH „reinst in Plätzchen“ der Firma E. Merck, Darmstadt, verwendet.

Versuche zur Darstellung eines Kaliumtetraperoxomanganats (IV)

Nach den Ergebnissen der in Tabelle 1 und 3 wiedergegebenen Versuche existiert im Gleichgewicht von Peroxymanganat(IV)-lösungen auch ein Tetraperoxo-Anion, dessen Anteil mit zunehmender H_2O_2 -Konzentration ansteigen mußte.

Zur Darstellung eines Kalium-tetraperoxomanganats (IV) gingen wir daher bei den in Tabelle 4 aufgeführten Versuchen von reinem Perhydrol (50 cm³) aus, in dem unter starker Kühlung 20–50 g KOH sehr allmählich gelöst wurden. In die auf –16° gekühlte Lösung wurde langsam die stets verwendete K₂MnO₄-Lösung (vgl. S. 231) eingetropfelt. Mit 50 g KOH trat sofort eine kristalline Abscheidung ein, mit 20 g erst nach etwa 20 Minuten. Die weitere Behandlung erfolgte, wie auf S. 232 angegeben. Die Kristallisationen wurden sehr intensiv mit viel Aceton von –30° bis –35° gewaschen. Die Versuche 4–6 der Tabelle 4 hatten zum Ziel, durch Bodenkörperumwandlung zu einem Kaliumtetraperoxomanganat (IV) zu gelangen. Eine frisch dargestellte Primärkristallisation (Nr. 8 in Tabelle 1 und 2), deren Zusammensetzung erneut analytische Bestätigung fand (Mn:K:aktiver Ges. O = 1:2,67:4,00) wurde in eine Lösung von 50 g KOH in 50 cm³ Perhydrol von –18° eingetragenen und wechselnde Zeiten (s. Tabelle 4) darin belassen. Dabei wandelten sich die braunen Prismen tatsächlich in einheitliche dünne Plättchen von unregelmäßiger Begrenzung um; das Salz wurde wiederum mit viel gekühltem Aceton gewaschen.

Tabelle 4

Nr.	cm ³ Perhydrol	g KOH	Kristallbild	auf 1 g-Atom Mn gef.	
				g-Atom K	g-Atom akt. Ges. O
1	50	20	Prismen	2,37	4,07
2	50	30	Prismen	2,69	—
3	50	50	sechseckige Plättchen	3,02	4,60; 4,63
	Umwandlungen				
4	60 Minuten		Plättchen	3,05	4,84
5	90 Minuten		Plättchen	2,98	4,53; 4,54
6	60 + 30 Minuten ²⁾		Plättchen	3,06	4,49

Das Ergebnis der Versuche 1 und 2 ist recht bemerkenswert; sie ergeben denselben Bodenkörper wie die Versuche 3 und 7 der Tabelle 1, die mit der gleichen KOH-Konzentration, aber mit 1:1 verdünntem Perhydrol durchgeführt wurden; die erwartete Steigerung des Peroxyd-gehalts trat hier also nicht ein, wohl aber bei Versuch 3 und den Umwandlungsversuchen 4–6. Nach den gefundenen Verhältniszahlen liefern sie das Trikaliumsalz einer Mischkristallreihe mit Oxo-triperoxo- und Tetraperoxomanganat(IV)-Anion, wobei der Tetraperoxomanganat(IV)-Anteil mindestens 50% beträgt. Durch diese Versuche ist die Existenz eines Tetraperoxo-Manganat(IV)-Anions in der Lösung einwandfrei nachgewiesen, wenn es auch nicht gelang, ein Kaliumsalz, das ausschließlich dieses Anion enthält, darzustellen. Nr. 3 kann in kürzester Schreibweise als $K_3H[Mn(O_2)_{3,6}O_{0,4}] \cdot aq$ formuliert werden.

²⁾ Nach 60 Minuten in frisch bereitete Lösung 50 cm³ Perhydrol + 50 g KOH eingetragenen.

Natrium-peroxymanganate (IV)

Die Darstellung eines Natrium-peroxymanganats(IV) wird dadurch erleichtert, daß es erheblich schwerer löslich ist als das Kaliumsalz. Man erhält es daher schon aus Lösungen mit verhältnismäßig geringer Konzentration an NaOH und H_2O_2 , so daß eine etwaige, gleichzeitige Kristallisation der aus gekühlter, H_2O_2 enthaltender Natronlauge leicht sich ausscheidenden Verbindung $Na_2O_2 \cdot 8 H_2O$ vermieden werden kann.

Bei den in Tabelle 5 zusammengefaßten Versuchen wurde stets zu der auf die angegebene Temperatur gekühlten H_2O_2 -haltigen Natronlauge eine filtrierte Lösung von 3 g frisch dargestellten, feuchten Na_2MnO_4 in 15 cm³ H_2O (+0,5 g NaOH) tropfenweise zugegeben. Aus der tiefdunkelroten Lösung schied sich sehr rasch eine reichliche, fast schwarze Kristallisation ab, die nach dem mikroskopischen Bild bei allen Versuchen aus schmalen, vielfach aggregierten und zerschissenen, in der Durchsicht grünbraun schimmernden Plättchen bestand. Die anfallenden Bodenkörper wurden unter Kühlung auf die bei der Darstellung eingehaltene Temperatur abfiltriert, reichlich mit Aceton von -3° , dann mit Aceton von -15° bis -20° gewaschen und wie die Kaliumverbindungen unter Aceton von -70° aufbewahrt.

Tabelle 5

Nr.	Lösung		g NaOH	Temp.	Kristallisation auf 1 g-Atom Mn gef.	
	cm ³ H_2O	cm ³ Perhydrol			g-Atom Na	g-Atom akt. Ges. O
1	175	20	5	-2°	Lösung zersetzt	
2	„	25	„	-2°	geringe Kristallisation	
3	„	25	10	-3°	2,20	4,16
4	„	35	10	„	2,15	4,20
5	25	25	5	„	2,29	4,29
6	7	50	7	-7°	2,52	4,49
7	„	„	„	„	2,65	4,69

Die Interpretation der für Na und aktiven Gesamtsauerstoff gefundenen Zahlenwerte ist einfach; die nach steigender H_2O_2 -Konzentration der Lösung angeordneten Versuche lieferten als kristalline Phasen wiederum Glieder einer Mischkristallreihe mit Oxotriperoxo- und Tetraperoxo-manganat(IV)-Anion entsprechend den von 4,16 bis 4,69 ansteigenden Sauerstoffwerten. Der Vergleich von Versuch 6 mit dem Parallelversuch 7 zeigt, daß auch bei gleichem Ansatz der Anteil der Mischkristallisation an Oxotriperoxo- und Tetraperoxo-Anion innerhalb gewisser Grenzen schwanken kann. Für die Formulierung gibt die Tatsache, daß die Na-Verhältniszahl innerhalb der Fehlergrenzen stets um denselben Betrag über 2,0 hinausgeht, wie die Sauerstoffzahl über 4,0 einen wichtigen Fingerzeig: mit dem Einbau der vierten Peroxygruppe

steigt in gleichem Maße der kationische Gehalt (Na) an. Die Mischkristalle der Versuche 3 bis 7 enthalten somit die beiden Komponenten $\text{Na}_2\text{H}_2[\text{MnO}(\text{O}_2)_3] \cdot \text{aq}$ und $\text{Na}_3\text{H}[\text{Mn}(\text{O}_2)_4] \cdot \text{aq}$; so setzt sich beispielsweise die Kristallisation 7 aus 0,65 Mol $\text{Na}_3\text{H}[\text{Mn}(\text{O}_2)_4] \cdot \text{aq}$ und 0,35 Mol $\text{Na}_2\text{H}_2[\text{MnO}(\text{O}_2)_3] \cdot \text{aq}$ zusammen (ber. 4,65 g-Atom O auf 1 Mn, gef. 4,69).

Darstellung von reinem $\text{Na}_2\text{H}_2[\text{MnO}(\text{O}_2)_3] \cdot \text{aq}$. Der größere Teil der Kristallisation 6 (Tabelle 5) wurde nach dem Waschen mit gekühltem Aceton (s. o.) in 70 cm³ alkalisches Methanol (100 cm³ CH_3OH + 2 g NaOH) von -20° eingetragen und 10 Minuten unter zeitweiligem Schütteln darin belassen. Dabei färbte sich das Methanol tiefrot, gleichzeitig trat geringe O_2 -Entwicklung ein. Nach der Filtration wurde das Salz erst mit alkalischem Methanol von -25° , dann mit Aceton von -25° gewaschen und wie stets unter Aceton von -70° aufbewahrt. Die Kristalle erschienen nach dieser Behandlung im durchfallenden Licht nicht mehr grünbraun schimmernd, sondern dunkelrot; die Form blieb unverändert. Die Analyse ergab Mn:Na:Gesamtsauerstoff = 1:2,02:3,97 entsprechend einem Dinatriumdihydrogen-oxotriperoxomanganat(IV).

Konstitution der Alkaliperoxymanganate(IV)

Durch die eingehende, analytische Untersuchung des in sehr reiner Form erhältlichen³⁾ Dikaliumperoxymanganats wurde sichergestellt, daß das Mn in dieser Verbindung vierwertig vorliegt. Da die Darstellung der andern, in dieser Arbeit beschriebenen Alkaliperoxymanganate im Prinzip in gleicher Weise wie die des Dikaliums Salzes erfolgte, enthalten auch diese ohne Zweifel das Mn in der gleichen Wertigkeitsstufe. Die Zahl der auf 1 Mn vorhandenen Peroxygruppen ergibt sich daher aus der stets bestimmten Verhältniszahl für den aktiven Gesamtsauerstoff durch Abzug von 1,0 g-Atom O. Danach wurden Alkali-peroxymanganate(IV) mit folgenden Verhältniszahlen in reiner Form dargestellt oder als Komponente einer Mischkristallreihe nachgewiesen:

Tabelle 6

(I)	Mn:K: Peroxydsauerstoff = 1:2:3
(II)	Mn:Na: Peroxydsauerstoff = 1:2:3
(III)	Mn:K: Peroxydsauerstoff = 1:3:3 (Tabelle 1, Nr. 10—11 b)
(IV)*	Mn:K: Peroxydsauerstoff = 1:3:4 (Tabelle 4, Nr. 3—6)
(V)*	Mn:Na: Peroxydsauerstoff = 1:3:4 (Tabelle 5, Nr. 3—7)
(VI)*	Mn:K: Peroxydsauerstoff = 1:4:4 (Tabelle 1, Nr. 11 d—12)

*) Nur als Mischkristallkomponente nachgewiesen.

Bei der Frage nach der Konstitution dieser Verbindungen ist in erster Linie zu erörtern, ob der gesamte Peroxydsauerstoff in echter peroxydischer Bindung vorliegt, wie in den bisherigen Formulierungen

³⁾ R. SCHOLDER u. ANNELIESE KOLB, l. c. S. 48.

ohne Beweisführung unterstellt wurde, oder ob dieser Sauerstoff ganz oder teilweise als Peroxyhydrat gebunden ist.

Die von E. RIESENFELD u. W. MAU⁴⁾ angegebenen, von H. A. LIEBHAFSKY⁵⁾ modifizierte und von R. SCHWARZ u. F. HEINRICH⁶⁾ in dieser Form umfassend in Anwendung gebrachte Probe zur Unterscheidung von echten Peroxyverbindungen und Peroxyhydraten (verschiedenartige Reaktion mit KJ in wässriger, durch Na_2HPO_4 -Zusatz gepufferter Lösung) kann bei den Alkaliperoxy-manganaten(IV) nicht durchgeführt werden, da sie sich in Lösung augenblicklich zersetzen. Abgesehen davon ist diese Probe als Unterscheidungsreaktion nur brauchbar, wenn die echte Peroxyverbindung in wässriger Lösung nicht hydrolytisch gespalten wird.

Wenn auch auf die Anwendung der RIESENFELD-Probe verzichtet werden mußte, so lassen sich doch gewichtige Gründe dafür anführen, daß die Alkaliperoxy-manganate(IV) tatsächlich zur Gruppe der echten Peroxyverbindungen gehören.

Das den Alkaliperoxy-manganaten(IV) zugrunde liegende $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$ ist sowohl nach der basischen, wie nach der sauren Seite verhältnismäßig indifferent; allgemein werden ihm jedoch mehr saure als basische Eigenschaften zuerkannt, die besonders bei der Bildung sog. „Manganite“ (richtiger „Manganate(IV)“) in Erscheinung treten.

Allerdings ergaben sich beim isobaren Abbau zahlreicher, nach verschiedenen Methoden dargestellter Präparate von $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$ durch A. SIMON u. F. FEHÉR⁷⁾ keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz eines definierten Hydrats etwa im Sinn der in der älteren Literatur viel zitierten „manganigen Säure“ H_2MnO_3 . Dagegen konnten W. BILTZ und O. RAHLFS⁸⁾ ein nach besonderem Verfahren hergestelltes definiertes Monohydrat $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zum mindestens wahrscheinlich machen.

Die zahlreich in der Literatur beschriebenen Manganate(IV) zeigen, wenigstens soweit sie aus wässriger Lösung und nicht thermisch dargestellt sind, schon durch ihre komplizierte Formulierung⁹⁾, daß es sich hier nicht um einfache, wohldefinierte Salze einer Mn(IV)-säure handelt, sondern um die vielfach untersuchte adsorptive Bindung¹⁰⁾ von Kationen durch MnO_2 , die bei frisch dargestelltem $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$ besonders in Er-

4) E. RIESENFELD u. W. MAU, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 3589 (1911).

5) H. A. LIEBHAFSKY, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 25 (1934).

6) R. SCHWARZ u. F. HEINRICH, Z. anorg. allg. Chem. **223**, 387 (1935).

7) A. SIMON u. F. FEHÉR, Kolloid-Z. **54**, 49 (1931).

8) W. BILTZ u. O. RAHLFS, Chem. Zbl. **1931**, I, 45.

9) P. B. SARKAR u. N. R. DHAR, Z. anorg. allg. Chem. **121**, 135 (1921); z. B. $2 \text{MgO} \cdot 7 \text{MnO}_2 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO} \cdot 7 \text{MnO}_2 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{CuO} \cdot 9 \text{MnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

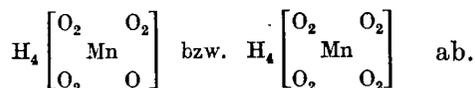
10) P. B. GANGULI u. N. R. DHAR, Chem. Zbl. **1923** III, 137; N. R. DHAR u. S. GOSH, Chem. Zbl. **1926** II, 363; D. N. CHAKRAVARTI u. N. R. DHAR, Chem. Zbl. **1927** II, 1679; S. LIEPATOFF, Kolloid-Z. **39**, 127 (1926); P. PAWLOW, Kolloid-Z. **35**, 375 (1924); J. TILLMANN u. H. GROHMANN, Chem. Zbl. **1928**, II, 704.

scheinung tritt. Einzig G. GRUBE und H. METZGER¹¹⁾ beschreiben die Darstellung eines definierten Natriummanganats(IV) Na_2MnO_3 aus Lösung, das bei der anodischen Oxydation von metallischem Mn in 30proz. Natronlauge unter bestimmten Bedingungen als braunes Pulver schwer löslich ausfällt und nach A. SIMON und F. FEHÉR (l. c.) durch H_2O hydrolytisch gespalten wird. Von diesem Na_2MnO_3 unterscheiden sich die dargestellten Alkaliperoxymanganate(IV) in charakteristischer Weise: sie bilden sich schon in ziemlich verdünnter Lauge (vgl. Tabelle 5, Nr. 3), wofern ausreichend H_2O_2 vorhanden ist und sind in eiskaltem, schwach alkalischem H_2O , wenn auch äußerst kurzfristig, leicht und klar löslich. Die Anwendung sehr hoher KOH-Konzentrationen bei der Darstellung der Kaliumsalze ist nur für die Abscheidung dieser sehr leicht löslichen Salze erforderlich. Der Übergang vom schwer löslichen, durch H_2O hydrolysierbaren Na_2MnO_3 zur leicht löslichen Verbindung (I) und (II) (Tabelle 6) wird durch die an sich mögliche Formulierung als Peroxyhydrat K_2 bzw. $\text{Na}_2\text{MnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{aq}$ keinesfalls ausreichend erklärt, ebensowenig das Auftreten der tertiären Salze (IV) und (V) und erst recht nicht die Existenz des als Mischkristallkomponente nachgewiesenen quarternären K-Salzes einer Ortho-mangan(IV)-säure (Verbindung VI in Tabelle 6). Hingegen ist schon lange bekannt, daß der saure Charakter eines Oxydhydrats durch Eintritt von Peroxygruppen erhöht wird. In Übereinstimmung damit ist die aus Tabelle 1 und 3 bzw. 5 ersichtliche Beobachtung von besonderer Bedeutung, daß die basische Komponente (K- bzw. Na-Verhältniszahl) in gleichem Maße ansteigt, wie die für die Peroxydgruppen gefundene Verhältniszahl über 3,0 hinausgeht. Da dieser Zusammenhang gerade beim Übergang in die am höchsten peroxydierte Form beobachtet wird, kann mit weitgehender Sicherheit angenommen werden, daß der gesamte, jeweils vorhandene Peroxydsauerstoff in echter peroxydischer Bindung vorliegt: Beim Übergang des Triperoxo- in das Tetraperoxo-Anion erhöht sich gleichzeitig die Basizität bei der K-salzeihe von 3 auf 4, bei der aus sehr viel verdünnterer Lauge zur Abscheidung gelangenden Na-Mischkristallreihe von 2 auf 3 (Tabelle 5).

Für die Konstitutionsauffassung ist entscheidend, daß die Salze des Triperoxo-manganat(IV)-Anions mit Salzen des konstitutionell eindeutigen Tetraperoxo-Anions Mischkristalle bilden. Danach müssen die beiden Anionen demselben Formeltyp mit Viererkoordination angehören. Aus diesem Grunde wurde von vornherein schon das Dikaliumsalz (I) als „saures“ Salz einer Ortho-oxotriperoxo-mangan(IV)-säure $\text{H}_4[\text{MnO}(\text{O}_2)_3]$

¹¹⁾ G. GRUBE u. H. METZGER, Z. Elektrochem. 29, 17 (1923).

formuliert. Sämtliche dargestellten Salze bzw. Mischkristalle leiten sich von den beiden Säuren

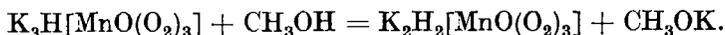


Die Formulierung $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{O}_2)_3] \cdot \text{aq}$ für die Verbindung (I) (bzw. II) scheidet daher aus. Das Trikaliumsalz (III) könnte noch als Derivat einer 6fach peroxydierten Dimangan(IV)-säure aufgefaßt werden: $\text{K}_6[(\text{O}_2)_3 \cdot \text{Mn} \cdot \text{O} \cdot \text{Mn}(\text{O}_2)_3] \cdot \text{aq}$. Dagegen spricht jedoch, daß es aus sehr stark alkalischer Lösung erhalten wird.

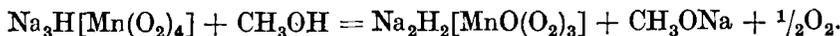
Abschließend sei noch daran erinnert, daß die Koordinationszahl 4 für die stabilen Anionen von Sauerstoffsäuren besonders charakteristisch ist und ebenso für zahlreiche Alkali-peroxymetallate z. B. $\text{K}_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]$, $\text{K}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$, $\text{K}_2[\text{Mo}(\text{O}_2)_4]$.

Hydrolyse bzw. Alkohololyse der Alkali-peroxymanganate(IV)

Die Aufklärung der Zusammensetzung und Konstitution der aus alkalischer Lösung sich abscheidenden Primärkristallisationen ermöglicht nunmehr auch, deren Reaktion mit schwach alkalischem Methanol von -20° in einfacher Weise zu erklären. Die Primärkristallisation aus H_2O_2 enthaltender Kalilauge setzt sich aus den beiden Komponenten $\text{K}_2\text{H}_2[\text{MnO}(\text{O}_2)_3] \cdot \text{aq}$ und $\text{K}_3\text{H}[\text{MnO}(\text{O}_2)_3] \cdot \text{aq}$ zusammen. In gekühltem alkalischem Methanol (und weniger vollständig in gekühlter, wässriger 20proz. Kalilauge) unterliegt die zweite Komponente der Alkohololyse (bzw. Hydrolyse):



Es entsteht somit reines Dikalium-dihydrogen-oxotriperoxomanganat(IV) Bei der Na-Primärkristallisation (vgl. S. 236) unterliegt die Komponente $\text{Na}_3\text{H}[\text{Mn}(\text{O}_2)_4] \cdot \text{aq}$ der Alkohololyse und außerdem einer gleichzeitig eintretenden Sauerstoffabspaltung:



Man kann daraus schließen, daß die Peroxygruppe $-\text{O}-\text{O}-$ in Bindung an Alkali einen höheren Grad von Stabilität besitzt als die saure Gruppe $-\text{O}-\text{O}-\text{H}$.

Auf Grund dieser Erscheinungen kann auch angenommen werden, daß der Primärvorgang bei der in H_2O augenblicklich beginnenden Zersetzung der Alkali-peroxymanganate(IV) ebenfalls in einer hydrolytischen Alkali-Abspaltung besteht; die dadurch gebildete freie Peroxysäure- $\text{H}_4[\text{MnO}(\text{O}_2)_3]$ zerfällt sofort weiter in MnO_2 , H_2O und O_2 .

Die katalytische Zersetzung von H_2O_2 durch MnO_2

Die unter starker positiver Wärmetönung verlaufende Zersetzung von H_2O_2 wird unter anderem durch eine Anzahl von Schwermetalloxyden bzw. Oxydhydraten mehr oder weniger stark katalytisch beschleunigt; zu den wirksamsten Katalysatoren gehört das MnO_2 . In zahlreichen Untersuchungen wird die Auffassung vertreten, daß die Katalyse durch Schwermetalloxyde rein physikalisch durch die Wirksamkeit aktiver Zentren an der Oberfläche zu erklären sei, während andere Autoren die intermediäre Bildung eines instabilen, sogleich unter Sauerstoffabspaltung wieder zerfallenden Metallperoxyds annehmen. Diese zweite Theorie wird durch die Darstellung derartiger instabiler Schwermetall-Peroxyde besonders gestützt.

Allerdings muß darauf verwiesen werden, daß H. WIELAND u. E. STEIN¹²⁾ und H. WIELAND und W. ZILG¹³⁾ diese Auffassung im Falle der H_2O_2 -Katalyse durch Fe(II)- und Fe(III)-Verbindungen ablehnen, obwohl es ihnen unter extremen Bedingungen gelang, ein sehr instabiles Eisenperoxyd darzustellen. Das gleiche gilt nach H. WIELAND¹⁴⁾ auch für die Cu(II)-Katalyse, obwohl auch hier ein definiertes Peroxyd isoliert werden konnte.

Nach G. BREDIG u. A. MARCK¹⁵⁾ löst sich frisch gefälltes MnO_2 (in allerdings sehr geringer Menge) in 30proz. H_2O_2 von -20° farblos unter Bildung eines „Manganperoxydats“; die Lösung zersetzt sich bei Zimmertemperatur unter MnO_2 -Abscheidung und lebhafter O_2 -Entwicklung; sie beginnt, wenn der MnO_2 -Zusatz eine bestimmte, von der Temperatur und dem Gehalt an H_2O_2 abhängige Größe überschritten hat (z. B. bei 25° 0,00057 Mol MnO_2 auf 4,83 Mol H_2O_2).

Die Auffindung und Isolierung der Alkaliperoxymanganate(IV), die sich in verdünnter alkalischer Lösung bei Überschuß von H_2O_2 selbst bei Zimmertemperatur vorübergehend bilden, macht es sehr wahrscheinlich, daß die katalytische Zersetzung von H_2O_2 durch MnO_2 über eine intermediär gebildete, sehr instabile Peroxymangan(IV)-Verbindung verläuft.

¹²⁾ H. WIELAND u. E. STEIN, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 361 (1938).

¹³⁾ H. WIELAND u. W. ZILG, Liebigs Ann. Chem. **530**, 257 (1937).

¹⁴⁾ H. WIELAND, Liebigs Ann. Chem. **484**, 185 (1923).

¹⁵⁾ G. BREDIG u. A. MARCK, Chem. Zbl. **1911 I**, 1190.

Karlsruhe, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1949.)