

calcium und essigsäurem Natrium einen in Mineralsäuren löslichen Niederschlag und liefert, mit Benzaldehyd geschüttelt, Benzaldehydazinoxalester vom Schmp. 133°.

Heidelberg, Chem. Institut d. Universität, 11. März 1911.

## 102. O. Sackur: Die thermische Bildung von Manganaten. (IV. Mitteilung)<sup>1)</sup>.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 13. März 1911.)

### 1. Die Zusammensetzung und Bildung des Kalium-Mangani-Manganates.

In meiner ersten Mitteilung über die thermische Bildung von Manganaten habe ich den Nachweis geführt, daß die Oxydation von Braunstein oder niederen Manganoxiden in alkalischer Schmelze niemals bis zur vollständigen Bildung von Manganat fortschreitet, sondern Halt macht, wenn der Oxydationsgrad 1.6 erreicht ist<sup>2)</sup>. Aus der Unabhängigkeit des Oxydationsgrades von den Mengenverhältnissen, der Temperatur, dem Partialdruck des Sauerstoffs und der Natur des Lösungsmittels (Kaliumhydroxyd und -carbonat) mußte der Schluß gezogen werden, daß in der Schmelze kein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxyden des Mangans und dem Sauerstoff der Gasphase vorliegt, sondern daß eine wohl definierte Mangan-Sauerstoffverbindung entsteht, deren Wertigkeit durch die Formel  $Mn_xO_{1.6}$  dargestellt wird. Da diese Verbindung nur in alkalischer Schmelze, und zwar in Kaliumcarbonat nur unter Entwicklung von Kohlendioxyd entsteht, so besitzt sie ebenso wie die höchsten Oxydationsstufen des Mangans Säurecharakter. In der Schmelze liegt also ein Kaliumsalz vom Typus  $Mn_xO_{1.6} \cdot xK_2O$  vor.

Zur Bestimmung der Zahl  $x$  hatte ich in meiner ersten Abhandlung folgenden Weg angegeben: Abgewogene Mengen von  $MnO_2$  oder  $Mn_2O_3$  und  $K_2CO_3$  wurden in einem Platinkölbchen im Luftstrom er-

<sup>1)</sup> B. 43, 381 und 448 [1910] und Z. El. Ch. 16, 649 [1910].

<sup>2)</sup> Unter Oxydationsgrad verstehe ich das Verhältnis »aktiver Sauerstoff: Mangan«; demnach besitzt  $Mn_2O_3$  den Oxydationsgrad 0.5,  $MnO_2$  1.0 und  $MnO_3$  2.0. Meine Resultate sind kürzlich von Hrn. Auger bestätigt und ergänzt worden. Auger hat übrigens als erster den Namen Mangani-Manganat benutzt und ein Bariumsalz beschrieben. (C. r. 138, 500; 150, 470; 151, 69).

hitzt und das während der Oxydation entwickelte Kohlendioxyd in einem Kaliapparat aufgefangen und gewogen. Aus den früheren Resultaten glaubte ich schließen zu dürfen, daß  $x = 5$  ist, und daß daher das Kalium-Mangan-Manganat die Formel  $Mn_5O_{13} \cdot 5K_2O$  oder  $K_{10}Mn_5O_{13}$  besitzt.

Dieser Schluß erwies sich im Verlauf der Untersuchung als irrig. Da nämlich, wie l. c. S. 386 bemerkt wurde, das Verhältnis der entwickelten Kohlensäure zum vorhandenen Mangan nicht genau gleich 1, sondern stets etwas größer als 1 war, so hielt ich es für notwendig, die früheren Versuche noch einmal aufzunehmen. Es stellte sich nun heraus, daß schon beim Erhitzen des Gemenges von Manganoxyd und Kaliumcarbonat auf Dunkelrotglut eine geringe Kohlendioxyd-Entwicklung stattfindet, ohne daß gleichzeitig eine Grünfärbung und Manganatbildung auftritt. Bei den früheren Versuchen hatte ich das reagierende Gemenge bei Dunkelrotglut getrocknet. Nunmehr wurden die Substanzen vor ihrer Vermischung scharf getrocknet und gleich nach ihrer Vermischung im Platinkölbchen bis über den Schmelzpunkt des Kaliumcarbonats im Luftstrom erhitzt. Die Erhitzung wurde nach bestimmten Zeiträumen unterbrochen, der Kaliapparat gewogen, der Inhalt des Platinkölbchens mit Wasser vollständig herausgespült und sein Gehalt an Mangan und an aktivem Sauerstoff nach der früher beschriebenen Methode bestimmt. Auf diese Weise sollte nicht nur die bei vollständiger Oxydation abgegebene Menge Kohlendioxyd bestimmt werden, sondern ich hoffte, auch bei unvollständiger Oxydation durch Bestimmung des Oxydationsgrades und der zugehörigen Kohlensäure-Entwicklung einen Einblick in den Reaktions-Mechanismus zu gewinnen. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle 1 (S. 779) wiedergegeben:

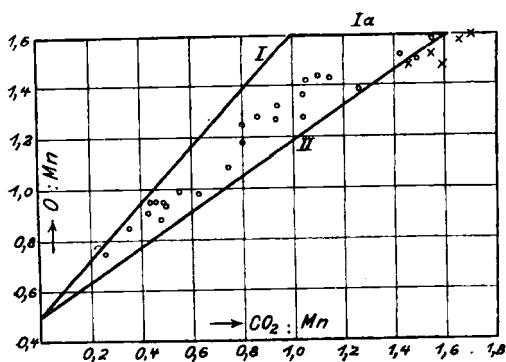
Zu den Versuchen wurde stets  $Mn_2O_3$  verwendet, die Zahlen bedeuten Millimole, die letzte Spalte enthält den Oxydationsgrad, die vorletzte die für 1 Millimol vorhandenes Mangan entwickelte Menge der Kohlensäure in Millimolen.

Die Resultate der Tabelle 1 sind in Figur 1 als Kreise graphisch dargestellt (Abszisse  $CO_2:Mn$ , Ordinate  $O:Mn$ ). Man ersieht, daß der maximale Oxydationsgrad 1.6 erst erreicht wird, wenn auf 1 Mol Mangan 1.6 Mole Kohlensäure entwickelt worden sind, und ferner, daß die einzelnen Versuche darstellenden Punkte nicht auf einer einzigen Linie liegen, sondern sich auf einem Flächenstück unregelmäßig verteilen. Demnach besteht keine eindeutige Beziehung zwischen der Sauerstoff-Aufnahme und der Kohlendioxyd-Abgabe der Manganschmelze. Die stabile, dem maximalen Oxy-

dationsgrad 1.6 entsprechende Verbindung besitzt anscheinend die Zusammensetzung  $MnO_{2.6}$ ,  $1.6K_2O$  oder  $Mn_2O_{13}$ ,  $8K_2O$ , und sie entsteht als Ergebnis von Folgereaktionen, die in der Schmelze neben und nach einander verlaufen.

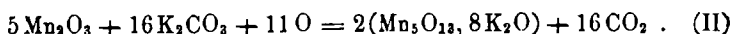
Tabelle 1.

Nr.	Angewandt		Versuchsdauer Stunden	Gefunden			
	$K_2CO_3$	$1/2 Mn_2O_3$		aktiver O	$CO_2$	$CO_2 : Mn$	O : Mn
1	5.46	6.02	$2\frac{3}{4}$	4.56	1.56	0.26	0.75
2	14.2	4.64	$1\frac{1}{2}$	3.96	1.63	0.352	0.85
3	9.8	2.42	$1\frac{1}{2}$	2.21	1.14	0.430	0.91
4	6.0	1.80	1	1.71	0.80	0.444	0.95
5	6.32	8.18	$2\frac{1}{4}$	7.75	3.65	0.446	0.95
6	5.1	2.46	$1\frac{1}{4}$	2.18	1.18	0.48	0.88
7	3.12	5.89	4	5.60	2.90	0.493	0.95
8	2.68	4.46	7	4.59	2.11	0.473	1.03
9	13.7	3.04	$2\frac{1}{4}$	2.86	1.51	0.50	0.94
10	2.9	1.47	1	1.46	0.81	0.55	0.99
11	4.20	6.45	$5\frac{1}{4}$	6.33	4.07	0.63	0.98
12	9.7	2.28	6	2.46	1.70	0.745	1.08
13	10.1	5.50	$2\frac{3}{4}$	6.85	4.39	0.80	1.25
14	12.8	3.98	$2\frac{1}{2}$	4.71	3.19	0.80	1.18
15	3.30	2.72	$8\frac{1}{2}$	3.50	2.33	0.86	1.28
16	3.40	1.52	1	1.93	1.41	0.93	1.27
17	8.0	2.00	$2\frac{1}{2}$	2.65	1.87	0.94	1.32
18	14.6	5.98	20	7.65	6.25	1.04	1.28
19	10.0	2.48	$1\frac{1}{2}$	3.39	2.57	1.04	1.37
20	14.8	5.75	5	8.16	6.02	1.05	1.42
21	11.3	4.00	20	5.76	4.41	1.10	1.44
22	8.55	2.05	$4\frac{1}{2}$	2.94	2.36	1.15	1.43
23	8.8	3.35	31	4.61	4.24	1.26	1.38
24	10.8	2.12	$4\frac{1}{2}$	3.20	2.99	1.42	1.52
25	9.8	2.19	13	3.46	3.39	1.55	1.58
26	7.75	2.12	$19\frac{1}{2}$	3.35	3.32	1.565	1.58

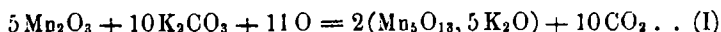


Figur 1.

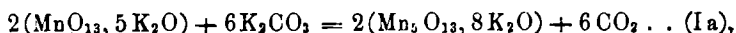
Würde die Reaktion nur nach der Gleichung



verlaufen, so müßten die Werte der Tabelle 1 auf der mit II bezeichneten geraden Linie liegen. Da jedoch der Oxydationsgrad stets größer ist, als dieser Linie entspricht, so entsteht bei der Oxydation zunächst eine Verbindung, die für den gleichen Oxydationsgrad weniger Molekeln Base enthält, als der definitiven Verbindung entspricht. Wahrscheinlich erfolgt zunächst eine Oxydation nach der Gleichung



und erst dann die Reaktion



deren Summe durch Gleichung II dargestellt wird.

Für die Annahme dieser beiden Reaktionen I und Ia sprechen folgende Tatsachen:

1. Würde die Oxydation ausschließlich nach Gleichung I erfolgen, so müßten die Werte der Tabelle 1 auf der geraden Linie I liegen. Tatsächlich liegen sie sämtlich in dem Flächenstück zwischen I, Ia und II und zwar bei den kurze Zeit dauernden Versuchen 1—6 in der Nähe von I, bei den langdauernden Versuchen 11, 12, 21, 23, 25, 26 in der Nähe von II.

2. Bei tieferen Temperaturen (ca. 500°) verläuft die Oxydation von Mangandioxyd bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd, wie sich aus den Versuchen von Askenasy und Klonowsky<sup>1)</sup> und mir<sup>2)</sup> entnehmen läßt, anscheinend unter Bildung der Verbindung



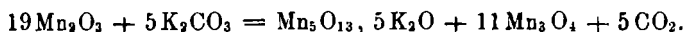
3. Diese Verbindung entsteht auch, wenn man  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  unter Ausschluß von Sauerstoff zusammenschmilzt. Dies wird durch folgende Versuche bewiesen: Nimmt man die Versuche von Tabelle 1 in einem Strom von reinem Stickstoff vor, der durch Überleiten über erhitztes Kupfer von Sauerstoff völlig befreit ist, so tritt, obwohl keine Oxydation vor sich gehen kann, eine geringe Kohlendioxyd-Entwicklung ein. Der mit Wasser herausgespülte Kolbeninhalt ist schwach grün, entfärbt sich jedoch nach einiger Zeit. Das anfänglich vorhandene  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  spaltet sich offenbar in eine niedere und eine höhere Oxydationsstufe, die nach der Auflösung in Wasser wieder mit einander reagieren, während, wie der Versuch zeigte, der Gesamtgehalt an aktivem Sauerstoff konstant bleibt. Die höhere Oxydationsstufe tritt ihrem Säurecharakter gemäß mit Kaliumcarbonat unter Kohlendioxyd-Entwicklung in Reaktion. Die Natur dieser Umsetzung ließ

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. 16, 104 [1910].    <sup>2)</sup> ibid. 651 [1910].

sich wiederum durch Bestimmung der pro Mol Mangan entwickelten Menge Kohlendioxyd feststellen. Die Versuche im Stickstoffstrom ergaben (900—950°) (die Zahlen bedeuten Millimol):

10.0	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	+ 3.79	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 1.01	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> :Mn = 0.133.
13.7	»	+ 1.23	»	= 0.325	»	» = 0.133.
4.8	»	+ 0.64	»	= 0.175	»	» = 0.1365.

Da die bei der Umsetzung entstehende niedere Oxydationsstufe des Mangans nur aus Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bestehen kann, so folgt für die Umsetzung von Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im Stickstoffstrom die Gleichung



Hieraus berechnet sich das Verhältnis CO<sub>2</sub>:Mn = 1:7.6 = 0.1316, was mit den Versuchsergebnissen hinreichend genau übereinstimmt, besonders wenn man berücksichtigt, daß dem letzten Versuch wegen der Kleinheit der angewendeten Mengen das geringste Gewicht beigelegt werden muß.

Die unter 1—3 erwähnten Tatsachen machen es hinreichend wahrscheinlich, daß die Oxydation des Mangantrioxyds in Gegenwart von Kaliumcarbonat nach den Gleichungen I und Ia erfolgt, und zwar scheinen, wie ein Blick auf die Tabelle 1 zeigt, die Mengenverhältnisse der Reaktionsteilnehmer keinen Einfluß auf den Reaktionsmechanismus auszuüben, da die entsprechenden Punkte sowohl bei großem Überschuß von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (z. B. Versuch 2, 9, 17) wie bei Überschuß von Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Versuch 5, 7, 8, 11) regellos zwischen den Geraden I und II liegen.

Es bleibt nur noch zu beweisen übrig, daß tatsächlich die stabile Verbindung mit dem höchsten Oxydationsgrad die Formel Mn<sub>5</sub>O<sub>13</sub>, 8K<sub>2</sub>O, also 1.6 Mole der Base auf 1 Mol Mn besitzt. Denn in den Versuchen der Tabelle 1 ist dieser maximale Oxydationsgrad zwar mit großer Annäherung, aber niemals vollständig erreicht worden. Dieser Beweis wurde auf folgendem Wege geführt:

Zunächst lag es nahe zu versuchen, durch möglichst lang dauerndes Durchleiten von Luft den maximalen Oxydationsgrad zu erreichen und mit der abgegebenen Kohlendioxyd-Menge zu vergleichen. Es zeigte sich jedoch, daß dieser Punkt, d. h. die vollständige Oxydation des im Platinkölbchen vorhandenen Mangans, nur äußerst schwer zu erreichen ist, und daß hierbei schwankende Werte von CO<sub>2</sub> erhalten werden. Gleichzeitig ergab sich, daß bei den sehr lange dauernden Versuchen häufig das Platin angegriffen wurde und die Lösungen des Kolbeninhalts deutliche Platinreaktion zeigten, was bei den in Tabelle 1

niedergelegten Versuchen niemals der Fall war. Einige Versuche, bei denen Platinauflösung stattfand, sind in folgender Tabelle 2 enthalten:

Tabelle 2.

Angewendet		Versuchs- dauer Stunden	Gefunden			
$K_2CO_3$	$\frac{1}{2} Mn_2O_3$		akt. O	$CO_2$	$CO_2 : Mn$	O : Mn
12.3	2.00	8	2.95	2.90	1.45	1.48
17.7	3.40	27	5.17	5.22	1.53	1.52
10.8	1.12	9	1.64	1.78	1.59	1.47
10.6	1.67	14	2.66	2.78	1.66	1.59
8.7	1.45	6	2.33	2.46	1.70	1.60

Die Ergebnisse der Tabelle 2 sind in Figur 1 als Kreuze ( $\times$ ) eingetragen; sie liegen sämtlich unterhalb der Linie II, d. h. es ist mehr Kohlendioxyd entwickelt, als der Gleichung II entspricht. Diese Versuche beweisen also, falls Gleichung II richtig ist, daß bei der Auflösung des Platins Kohlendioxyd entwickelt wird, daß also das entstehende Platinoxid unter Salzbildung mit dem Alkalicarbonat reagiert. Dies Resultat ist zu erwarten, da ja bekanntlich Platin durch geschmolzenes Alkalihydroxyd bei Luftzutritt sehr stark angegriffen wird.

Ein bündiger Beweis für die Richtigkeit der Formel  $Mn_3O_3, 8K_2O$  ist also durch die bisher beschriebenen Versuchen nicht zu erbringen, obwohl die Richtigkeit dieser Formel sehr wahrscheinlich gemacht wurde. Das fehlende Schlußglied des Beweises wurde folgendermaßen erbracht:

Wie in der ersten Mitteilung bewiesen wurde, führt die Oxydation aller Manganoxycide bei Gegenwart von überschüssigem Kaliumcarbonat im offenen Platintiegel zur Bildung einer schmelzflüssigen Lösung (Lösungsmittel  $K_2CO_3$ ), die als gelösten Stoff ein Kaliumsalz des Oxydes  $Mn_3O_3$  enthält. Die Schmelze besitzt daher die Zusammensetzung  $Mn_3O_3, xK_2O + yK_2CO_3$ . Bestimmt man in einer Probe der Schmelze den Gehalt an Mn, aktivem O und an  $CO_2$ , so kann die Anzahl x der  $K_2O$ -Gruppen, die an das Manganoxid gebunden sind, aus der Differenz berechnet werden. Zur Ausführung dieser Berechnung wurden die in der 1. Mitteilung S. 382 beschriebenen Versuche wiederholt und in den der Schmelze mittels einer Pipette aus schwer schmelzbarem Glase entnommenen Proben neben dem Mn und dem aktiven O auch der Gehalt an  $CO_2$  nach der Bunsenschen Methode bestimmt.

In der folgenden Tabelle 3 sind die auf 1 g der Schmelze berechneten Mengen Mn, O und  $CO_2$ , die in 3 Versuchen gefunden

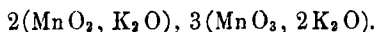
wurden, und die sich daraus ergebenden Mengen  $Mn_2O_3$ ,  $8K_2O$  und  $K_2CO_3$  zusammengestellt.

Tabelle 3.

Mn	Akt. O	O:Mn	CO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 8K <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 8K <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Millimol	Millimol		g	g	g	g
0.46	0.736	1.6	0.2814	0.114	0.884	0.998
0.647	1.035	1.6	0.2689	0.160	0.845	1.005
0.768	1.23	1.6	0.2564	0.190	0.805	0.995

Die Versuche beweisen also mit hinreichender Genauigkeit, daß die angenommene Formulierung des Kalium-Mangani-Manganates,  $Mn_2O_3, 8K_2O$ , richtig ist.

Faßt man dieses komplexe Salz als Additionsverbindung einer 4-wertigen und einer 6-wertigen Manganverbindung auf, so erhält man die Formulierung



Eine Molekel Mangantrioxyd vermag demnach in geschmolzenem Kaliumcarbonat 2 Molekeln der Base zu neutralisieren. Es muß jedoch betont werden, daß diese Formulierung noch keine ausreichende Erklärung für die früher erhaltene Schmelzpunktserniedrigung bietet, nach welcher die im Schmelzfluß gelöste Molekel nur 1 Atom Mn enthält.

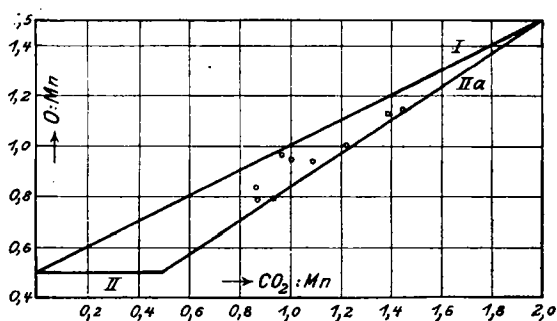
## 2. Zusammensetzung und Bildungsweise des Natrium-Mangani-Manganats.

Nach meinen früheren Versuchen<sup>1)</sup> verläuft die Oxydation des Mangans in geschmolzenem Natriumhydroxyd oder -carbonat nur bis zum Oxydationsgrad 1.5, also unter Bildung eines Natriumsalzes vom Typus  $Mn_2O_3, xNa_2O$ . Die Anzahl der gebundenen Alkalimolekeln und den Mechanismus der Oxydation suchte ich nun ebenfalls nach der beim Kaliumsalz beschriebenen Methode (vergl. S. 778) festzustellen. Es wurden daher abgewogene Mengen von reinem  $Na_2CO_3$  und  $Mn_2O_3$  im Platinkölbchen bis über den Schmelzpunkt des Natriumcarbonates erhitzt, ein trockner Luftstrom hindurchgeleitet und die abgegebene Menge Kohlendioxyd im Kaliapparat aufgefangen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 4 und Figur 2 wiedergegeben.

<sup>1)</sup> 1. Mitteilung, S. 384.

Tabelle 4.

Nr.	Angewandt		Versuchs- dauer Stunden	Gefunden			
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\frac{1}{2}\text{Mn}_2\text{O}_3$		O	$\text{CO}_2$	$\text{CO}_2:\text{Mn}$	O:Mn
1	15.9	3.77	6 $\frac{1}{2}$	2.26	2.35	0.62	0.60
2	11.9	1.26	5	1.05	1.08	0.86	0.84
3	6.8	1.88	6 $\frac{3}{4}$	1.48	1.64	0.87	0.79
4	18.8	2.74	6	2.16	2.52	0.92	0.79
5	8.5	1.16	2 $\frac{1}{2}$	1.12	1.13	0.975	0.965
6	10.8	2.23	8	2.12	2.23	1.0	0.95
7	11.0	3.08	20	2.88	3.37	1.09	0.94
8	6.6	1.05	5	1.05	1.28	1.22	1.00
9	10.3	1.27	5	1.43	1.77	1.39	1.13
10	7.5	2.61	17	3.00	3.78	1.45	1.15
11	8.3	1.54	12	2.16	2.78	1.80	1.40



Figur 2.

Zunächst erkennt man, daß die Oxydation in der Natriumcarbonat-Schmelze viel langsamer verläuft als im Kaliumcarbonat, und daß bei gleichem Oxydationsgrad weit mehr Kohlendioxyd abgegeben wird. Die Punkte liegen wiederum nicht auf einer Linie, sondern auf einem Flächenstück; die stabile Verbindung ist also wieder als das Resultat mehrerer neben und nach einander verlaufender Reaktionen aufzufassen. Der maximale Oxydationsgrad 1.5 ist erst erreicht, wenn mehr als 1.8 Molekeln Kohlendioxyd pro 1 Mol Mangan in der Schmelze entwickelt sind. Das Schaubild macht es wahrscheinlich, daß die Oxydation erst nach Entwicklung von 2 Mol  $\text{CO}_2$  vollständig ist, daß also das Natrium-Mangani-Manganat die Zusammensetzung  $\text{Mn}_2\text{O}_3, 4\text{Na}_2\text{O}$  besitzt.

Da die vollständige Oxydation des gesamten, im Pt-Kölbchen vorhandenen Mangans noch viel langsamer verläuft als bei Gegenwart des Kaliumsalzes, so wurde wiederum zur genauen Bestimmung der

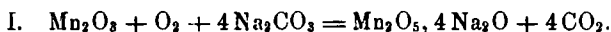


Zahl  $x$  die auf S. 782 beschriebene Methode benutzt. Es wurden Mangandioxyd und Natriumcarbonat im offenen Tiegel unter ständigem Durchleiten von Luft zusammengeschmolzen und nach dem Verlauf von einigen Stunden Proben der schmelzflüssigen Lösung entnommen und auf Mn, aktiven O und  $\text{CO}_2$  analysiert. Die in der folgenden Tabelle 5 wiedergegebenen Resultate stimmen vollständig mit der oben gegebenen Formulierung ( $x = 4$ ) überein und beweisen demnach ihre Richtigkeit. Die angegebenen Mengen beziehen sich wie bei Tabelle 3 auf 1 g Schmelze.

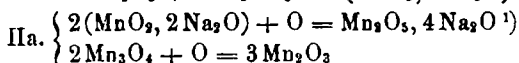
Tabelle 5.

Mn	Akt. O	O:Mn	$\text{CO}_2$	$\text{Mn}_2\text{O}_3, 4\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Mn}_2\text{O}_3, 4\text{Na}_2\text{O}$ + $\text{Na}_2\text{CO}_3$
Millimol	Millimol		g	g	g	g
0.33	0.50	1.5	0.3860	0.0724	0.9298	1.0022
0.52	0.78	1.5	0.3664	0.114	0.883	0.997
0.40	0.60	1.5	0.3767	0.0876	0.9074	0.9950

Die Bildung des Natrium-Mangani-Manganates  $\text{Mn}_2\text{O}_3, 4\text{Na}_2\text{O}$  aus  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Sauerstoff erfolgt nach der Bruttogleichung



Würde die Oxydation ausschließlich nach dieser Gleichung erfolgen, so müßten die Werte der Tabelle 4 durch die gerade Linie I der Fig. 2 dargestellt werden. Tatsächlich liegen die entsprechenden Punkte durchweg unterhalb dieser Linie, d. h. es wird weniger Sauerstoff aufgenommen, als man aus der Kohlensäure-Abgabe nach dieser Gleichung I berechnen kann. Folglich entsteht bei der unvollständigen Oxydation eine Verbindung, die bei gleichem Alkaligehalt weniger aktiven Sauerstoff enthält als das Endprodukt der Reaktion. Das Schaubild macht es wahrscheinlich, daß die Oxydation auch auf dem Wege



erfolgen kann, da alle Punkte innerhalb des von den Geraden I, II und IIa begrenzten Flächenstückes liegen, und da die Reaktionsfolge II, IIa durch die Geraden II und IIa dargestellt wird.

Gleichung II verlangt, daß beim Zusammenschmelzen von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei Sauerstoff-Ausschluß  $\frac{1}{2}$  Mol  $\text{CO}_2$  pro Mol Mn entwickelt wird. Zur Prüfung dieser Folgerung werden wiederum

<sup>1)</sup> Die Gleichungen II + IIa ergeben Gleichung I.

einige Versuche in einem Strom von reinem Stickstoff ausgeführt (vergl. S. 780). Das Ergebnis entsprach der Theorie insofern, als tatsächlich die Entwicklung beträchtlicher  $\text{CO}_2$ -Mengen beobachtet wurde; allerdings waren diese Mengen etwas geringer, als erwartet wurde. Die Versuche ergaben nämlich (die Zahlen bedeuten Millimole):

10.8 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ + 1.23 $\text{Mn}_2\text{O}_3$	ergaben 0.975 g $\text{CO}_2$	$\text{CO}_2:\text{Mn} = 0.40$
11.5 » + 2.22 »	» 1.79 » »	» = 0.40
15.0 » + 2.10 »	» 1.60 » »	» = 0.38

Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs ergab in allen drei Fällen, daß der Oxydationsgrad 0.5 des  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  konstant geblieben war.

Da das empirisch gefundene Verhältnis  $\text{CO}_2:\text{Mn} = 0.4$  keine einfache Deutung zuläßt, so muß man annehmen, daß die Reaktion in der Stickstoff-Atmosphäre unvollständig verläuft, und daß man bei vollständiger Umsetzung ein höheres Verhältnis, also wahrscheinlich 0.5, erhalten würde.

Daß die Reaktion II tatsächlich unvollständig verläuft, läßt sich durch folgende Betrachtung plausibel machen: Das entstehende Natriummanganit,  $\text{MnO}_2, 2\text{Na}_2\text{O}$ , ist in dem geschmolzenen Natriumcarbonat unlöslich, da nach meinen früheren Versuchen von allen Manganverbindungen nur das Mangani-Manganat in diesem Lösungsmittel löslich ist<sup>1)</sup>. Folglich muß es die noch nicht in Reaktion getretenen  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Partikeln als Deckschicht umhüllen und vor der vollständigen Umsetzung mit dem im Überschuß vorhandenen Natriumcarbonat schützen. Bei der auf S. 780 beschriebenen Umsetzung des  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  mit Kaliumcarbonat entsteht dagegen auch bei Sauerstoff-Abwesenheit das in der Schmelze lösliche Mangani-Manganat, so daß in diesem Falle die Umsetzung vollständig verläuft und Experiment und Theorie zu übereinstimmenden Resultaten führen.

Selbst wenn man jedoch den Reaktionsmechanismus der Bildung des Natrium-Mangani-Manganates, wie er durch die Gleichungen II und IIa dargestellt wird, noch als hypothetisch betrachtet, so muß man doch zugeben, daß er eine einfache Erklärung der Versuchsergebnisse bietet, und zwar nicht nur meiner eigenen Versuche, sondern auch der bekannten technischen Erfahrungen, daß die thermische Bildung von Natriummanganat viel langsamer und unvollständiger erfolgt, als die des Kaliummanganates.

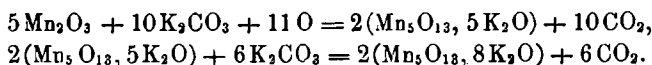
In jedem Falle ist wohl endgültig festgestellt worden, daß das Natrium-Mangani-Manganat, welches sich bei der Oxydation von Manganoxyden in überschüssigen, geschmolzenem Natriumcarbonat bildet,

<sup>1)</sup> Vergl. 2. und 3. Mitteilung.

die Zusammensetzung  $Mn_2O_5$ ,  $4Na_2O$  besitzt. Faßt man dasselbe als eine Additionsverbindung von Manganit und Manganat auf, so erhält man die Formulierung  $(MnO_2, 2Na_2O)$ ,  $(MnO_3, 2Na_2O)$ . Sowohl Mangandioxyd wie Mangantrioxyd binden daher bei diesen hohen Temperaturen je zwei Molekeln des Natriumoxyds.

#### Zusammenfassung<sup>1)</sup>.

Bei der Oxydation von Manganoxiden durch Luft entsteht in überschüssigem, geschmolzenem Kaliumcarbonat ein Kalium-Mangan-Manganat von der Formel  $Mn_5O_{13}$ ,  $8K_2O$ . Die Bildung dieses Salzes erfolgt wahrscheinlich nach den Gleichungen:



In geschmolzenem Natriumcarbonat entsteht ein Natrium-Mangan-Manganat von der Formel  $Mn_2O_5$ ,  $4Na_2O$ , wahrscheinlich auf dem Umwege über ein Natrium-Manganit,  $MnO_2$ ,  $2Na_2O$ .

Diese Resultate sind in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert. Abgesehen von den abnormen Schmelzpunkts-Erniedrigungen, die die Lösungen der komplexen Mangan-Manganate in den geschmolzenen Alkalicarbonaten aufweisen, ist der große Unterschied auffallend, den die sonst einander so ähnlichen Alkalimetalle in ihrem Verhalten bei der Manganatbildung zeigen. Sowohl die Wertigkeit des entstehenden Manganoxys wie seine Basizität ist in der Kaliumcarbonat-Schmelze eine andere wie in der Natriumcarbonat-Schmelze. Während wir ferner bei den meisten anderen Reaktionen bei hohen Temperaturen eine Tendenz zur Aufspaltung von Komplexen, also zur Bildung einfach zusammengesetzter Molekeln, beobachten, finden wir bei den Manganoxiden das Gegenteil. An Stelle der bei tiefen Temperaturen beständigen, einfachen Salze (Permanganate, Manganate, Manganite) treten bei hohen Temperaturen komplexe Salze von recht verwickelter Struktur.

Bei der Ausführung der Versuche hatte ich mich der Unterstützung der Jagor-Stiftung zu erfreuen.

<sup>1)</sup> Die Zusammenfassung auf S. 387 meiner ersten Mitteilung ist dementsprechend zu berichtigen.