

Siebenwertige Metalle.

Mangan Mn.

Atomgewicht 54, 57.

618. Das Mangan ist das einzige gutbekannte Metall der achten Gruppe. Seine Stellung im periodischen System rechtfertigt sich durch den Isomorphismus der Perchlorate und Permanganate. In allen anderen Verbindungen entfernt das Mangan sich weit von den Halogenen und ist in den niederen Verbindungen ein stark positives Element.

Das Metall kommt in großen Mengen in Oxydformen vor: Der Pyrolusit, Braunstein MnO_2 , die wichtigste Manganverbindung, der Braunit, Mn_2O_3 , und der Hausmannit, Mn_3O_4 . Man trifft in der Natur auch das Karbonat, $MnCO_3$, den Manganspat. In kleinen Mengen kommt das Mangan auch im Organismus vor.

Das Manganmetall wird durch Reduktion des Oxyds, Mn_3O_4 , durch Aluminium industriell dargestellt.

619. Es ist ein rötlichweißes, sprödes Metall, das bei 1207^0 schmilzt und das spezifische Gewicht 8 besitzt. In dichtem Zustand ändert es sich nicht an der Luft und wirkt nicht auf das Wasser ein. In fein verteilter Zustand oxydiert es sich sehr schnell und zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Alle Säuren greifen es leicht unter Wasserstoffentwicklung an. Es ist das positivste der Schwermetalle, die es, Zink miteingegriffen, aus ihren Salzen verdrängt; in metallischer Hinsicht steht es nur hinter dem Magnesium. Seine Ionisationswärme beträgt 50 000 cal.

Reines Mangan wird nicht verwendet; seine Legierungen mit Eisen spielen jedoch in der Metallurgie eine wichtige Rolle.

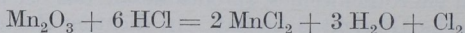
Von allen Metallen bildet das Mangan die zahlreichsten Verbindungen. Es kann sich wie ein 2-, 3-, 4-, 6- und 7wertiges Element verhalten. In den von Mn^{VI} und Mn^{VII} sich ableitenden Verbindungen verhält es sich wie ein Metalloid. Die Manganoverbindungen vom Typus $Mn^{II}R_2$ sind die beständigsten. Alle anderen sind oxydierende Körper und geben leicht einen Teil ihres Sauerstoffs oder ihres salzbildenden Restes ab.

620. Die Manganosalze entstammen dem zweiwertigen Ion Mn^{++} . Dies Ion ist rosa gefärbt und zeigt wenig Bestreben, weitere elektrische Ladungen anzunehmen, d. h. seine Valenz zu vermehren. Ausgenommen davon sind nur das Oxydul und Hydroxydul des Mangans, die sich leicht in Manganoxyd und Hydroxyd verwandeln. Da das Mangan-Ion sehr stark elektropositiv ist, so bildet es nicht leicht komplexe Ionen (vgl. 555).

Das Manganoxydul, MnO , entsteht durch Erhitzen des Karbonats in einer indifferenten Atmosphäre und ist grün gefärbt. An der Luft erhitzt verwandelt es sich in Manganoxyduloxyd. Seine Bildungswärme beträgt 90 800 Kalorien.

Manganhydroxyd, $Mn(OH)_2$, erhält man durch Fällen eines Oxydulsalzes mit Kali bei Abschluß der Luft. Es ist ein weißer, sich an der Luft durch Oxydation außerordentlich leicht verändernder Niederschlag. Das Manganhydroxyd ist eine ziemlich starke Base. Daher ist die Fällung des Manganions durch Ammoniumhydroxyd unvollständig. Trotzdem sind die Manganoxydulsalze hydrolysiert, besonders wenn sie sich von schwachen Säuren ableiten. Dadurch erklärt sich die katalysierende Wirkung der Manganosalze bei manchen Oxydationsvorgängen. Das durch Hydrolyse gebildete Manganhydroxyd absorbiert den Sauerstoff der Luft, das höher oxydierte Oxyd gibt seinen Sauerstoff an den oxydierenden Körper ab, und der Prozeß beginnt von neuem. Da die Oxydation von $Mn(OH)_2$ und seine Reduktion schneller vor sich geht als die direkte Bindung des Sauerstoffs an den reduzierenden Körper, sind die Manganosalze positive Katalysatoren für Oxydationsvorgänge. Von dieser Eigenschaft macht man in der Industrie der trocknenden Öle Gebrauch.

Manganchlorür, $MnCl_2$, entsteht durch Einwirkung des Chlors auf alle Manganoxyde. Enthält das Oxyd mehr Sauerstoff als das Manganoxydul, so entwickelt sich Chlor



Manganchlorür ist ein Nebenprodukt der Chlordarstellung. Es bildet mehrere sehr lösliche Hydrate. Zwischen 0 und 50° entsteht das Hydrat $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$.

Mangansulfat, $MnSO_4$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Mangandioxyd unter Entwicklung von Sauerstoff. Es kann mit 7 Molekülen Wasser kristallisieren und einen Vitriol bilden. Das bei gewöhnlicher Temperatur beständigste Hydrat ist jedoch $MnSO_4 \cdot 4 H_2O$. Mangansulfat ist eins der beständigsten Sulfate der schweren Metalle.

Mangansulfür, MnS , ist wasserfrei grün. Man kann es unter noch wenig bekannten Bedingungen durch Fällung einer konzentrierten warmen Oxydulsalzlösung mittels eines löslichen Sulfides darstellen. Es kommt auch in der Natur vor und kristallisiert in Oktaedern als Manganglanz. Fällt man in der Kälte ein Manganoxydulsalz mit einem Alkalisulfid, so erhält man einen rosa gefärbten Niederschlag eines

wasserhaltigen Sulfürs, der sich an der Luft schnell zu Manganoxyd oxydiert. Das Mangansulfür ist selbst in schwachen Säuren löslich.

Manganokarbonat, $MnCO_3$, ist in natürlichem Zustand der mit Kalkspat isomorphe Manganspat. Man kann ihn durch doppelte Umsetzung zwischen einem Manganosalz und einem Natriumkarbonat herstellen.

621. Manganisalze. Das Manganion Mn^{+++} scheint nicht beständig zu sein. Die Manganisalze werden durch Wasser unter Bildung von Manganhydroxyd vollständig hydrolysiert.

Mangansulfat, das man durch Auflösen von Kaliumpermanganat in konzentrierter Schwefelsäure darstellt, kristallisiert aus Schwefelsäure in kleinen grünen Kristallen. Schwefelsaures Manganoxyd kann Alaune bilden (vgl. 566), die jedoch leicht hydrolysiert werden und nur in stark saurer Lösung kristallisieren können.

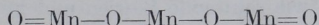
Die beständigsten Manganisalze sind das Fluorid und das Phosphat.

Das Fluorid, MnF_3 , entsteht wasserfrei durch direkte Vereinigung. Es ist purpurrot, zerfällt bei Rotglut in Fluor und Manganfluorür und ist eines der sehr seltenen höchsten Fluorstufen, die durch die Wärme zersetzbar sind. Auflösung von Manganoxyd in Fluorwasserstoff gibt eine wasserhaltige Fluorverbindung, die Doppelfluoride mit dem Ion MnF_4' liefert. Die Bildung dieses negativen Ions vermindert die Konzentration des Ions Mn^{+++} und drängt so die Hydrolyse zurück. Die Lösung ist amethystblau gefärbt.

Das Manganiphosphat, $Mn_2(PO_4)_3$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorsäure auf Manganonitrat, wobei die freigewordene Salpetersäure das Ion Mn^{++} oxydiert. Manganiphosphat ist in Wasser unlöslich.

Die einzige wichtige Manganiverbindung ist das Manganoxyd, Mn_2O_3 , der Braunit der Mineralogen. Es kommt in dunkeln, quadratischen Kristallen vor und ist nicht isomorph mit Al_2O_3 und Fe_2O_3 , daher sieht man es auch bisweilen nicht als ein Derivat des Manganoxys, sondern als ein Manganit des Mangans an. Das Manganioxyd kann das Mangandioxyd bei der Darstellung des Chlors ersetzen, ein Molekül Mn_2O_3 entwickelt 2 Chloratome.

Das Hydroxyd, $O = Mn - OH$, ist der Manganit. Ersetzt man den Hydroxydwasserstoff in diesem Molekül durch zweiwertiges Mangan, so bekommt man das Manganoxyduloxyd,

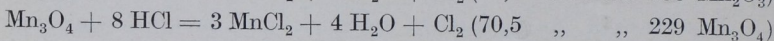
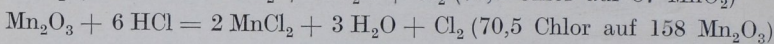
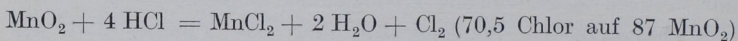


dessen Zusammensetzung an die der Spinelle erinnert, und das man durch Einwirkung hoher Temperatur auf alle Manganoxys erhalt.

622. Mangandioxyd, MnO_2 , bildet natürlich vorkommend den Pyrolusit (Braunstein), den man in großen Mengen im Kaukasus, Japan

und Spanien findet, und der schwarze, glänzende, rhombische Kristalle bildet. Durch Erhitzen zerfällt er erst in Manganoxyd, dann in Manganoxyduloxyd (vgl. 621). Das Mangandioxyd verhält sich nicht wie eine Base. Bei der Behandlung mit einer Säure verwandelt es sich in ein Manganosalz und verliert ein Atom Sauerstoff. Dieses naszierende Sauerstoffatom wird nicht frei, wenn es einen oxydierbaren Körper vorfindet. Ein Gemisch von MnO_2 und H_2SO_4 wird häufig als Oxydationsmittel verwendet. Auch die Halogenwasserstoffsäuren, mit Ausnahme des Fluorwasserstoffes, werden unter Freimachung des Halogenwasserstoffes oxydiert. Das benutzt man bei der Chlordarstellung.

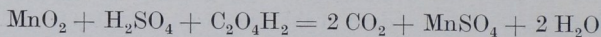
Die Oxyde Mn_2O_3 und Mn_3O_4 verhalten sich ebenso, liefern aber bei gleichem Gewicht viel weniger wirksamen Sauerstoff. Aus den nachstehenden Gleichungen ersieht man die verschiedenen Oxydmengen, die man anwenden muß, um dasselbe Chlorgewicht zu entwickeln.



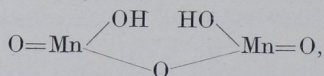
Nun enthalten die käuflichen Mangandioxyde häufig die Oxyde Mn_2O_3 oder Mn_3O_4 , daher ist es unbedingt nötig, den darin enthaltenen aktiven Sauerstoff bestimmen zu können (Oxydimetrie). Diese Bestimmung beruht auf der Einwirkung des naszierenden Sauerstoffs auf die Oxalsäure.



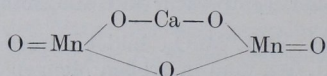
Ein Atom wirksamen Sauerstoffs verursacht also die Entwicklung von 2 Molekülen CO_2 . Man bestimmt den Gewichtsverlust, den ein mit Oxalsäure, H_2SO_4 und einem bekannten Gewicht des zu untersuchenden Mangandioxyds beschickter Apparat durch die Entwicklung der Kohlensäure erleidet. Der Gewichtsverlust, multipliziert mit $\frac{2}{11}$ gibt die Menge des wirksamen Sauerstoffs.



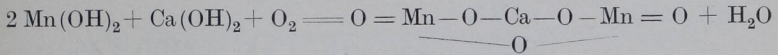
Das Hydroxyd $Mn(OH)_4$ ist nicht bekannt. Doch entsprechen ihm unvollständige Anhydride, namentlich $O = Mn(OH)_2$ und



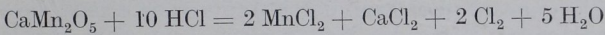
die isoliert werden konnten, und die in der Natur vorkommen. Diese Körper verhalten sich wie schwache Säuren und können Metallderivate liefern, die man Manganite nennt. Das wichtigste ist das Calciummanganit oder der Weldonschlamm.



Die Darstellung des Chlors aus MnO_2 und HCl verwandelt das Dioxyd in Manganchlorür, das früher ein wertloses Abfallprodukt bildete. Weldon fand das Mittel, es in Calciummanganit zu verwandeln, das zur Chlordarstellung dienen kann. Er behandelt das Manganchlorür mit überschüssigem gelöschtem Kalk, wobei $Mn(OH)_2 + CaCl_2$ entsteht. Dann drückt er in dieses Gemisch einen Luftstrom ein, $Mn(OH)_2$ oxydiert sich in Gegenwart des Kalks und verwandelt sich in Calciummanganit, das sich absetzt. Die Chlorcalcium-Lösung wird durch Dekantation entfernt.



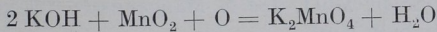
Das Calciummanganit gibt bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure Chlor, Chlorcalcium und Manganchlorür.



Unterwirft man Mangandioxyd, das in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert ist, der Einwirkung gasförmigen, trockenen Chlorwasserstoffs, so verwandelt es sich in ein Gemisch von Manganichlorid $MnCl_3$ und Mangantetrachlorid, $MnCl_4$. Jenes ist in Äther löslich, dieses unlöslich, was ihre Trennung ermöglicht. Beide Verbindungen werden augenblicklich durch Wasser vollständig hydrolysiert.

Mangantetrachlorid, die einzige bekannte vierwertige Halogenverbindung des Mangans, besitzt nicht die Eigenschaften eines Salzes. Es ist ein fester, brauner Körper, der sich in Alkohol löst und bei 100° in Chlor und Manganchlorür zerfällt.

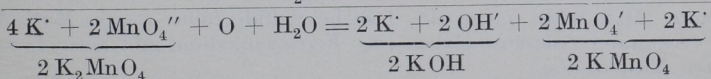
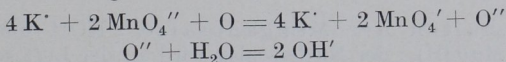
623. Mangansäure, H_2MnO_4 . Die Säure, ein Analogon von H_2SO_4 , ist im freien Zustande ebenso wenig bekannt wie ihr Anhydrid; jedoch erhält man die Alkalimanganate durch Schmelzen von Mangandioxyd mit den Alkalien oder den Alkalikarbonaten in Gegenwart von Luft.



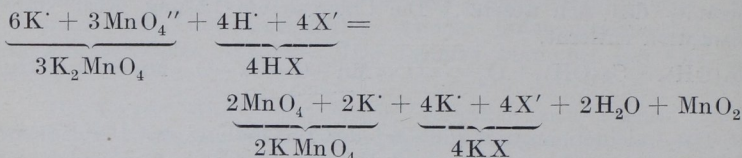
Man zieht die geschmolzene Masse mit Wasser aus und erhält eine tiefgrüne Lösung von Manganat. Die im luftleeren Raum eingedunstete Lösung setzt grüne Manganatkristalle ab, die mit den entsprechenden Sulfaten isomorph sind.

Das zweiwertige Ion MnO_4'' ist grün. Durch Verlust der Hälfte seiner elektrischen Ladung wird es einwertig und purpurrot. Diese Reaktion geht vor sich

1. Durch Einwirkung des Sauerstoffs oder des Chlors; diese Elemente entnehmen dem Ion MnO_4'' eine der Ladungen und verwandeln es in einwertiges Ion MnO_4'

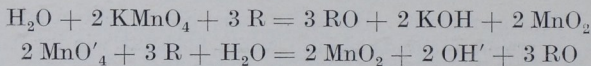


2. Durch Einwirkung einer Säure. 4 H Ionen entziehen 3 Anionen MnO'_4 4 elektrische Ladungen, eins der Anionen geht in den neutralen Zustand über, die beiden anderen in die einwertigen MnO'_4 Ionen der Übermangansäure. Die 4 H Ionen werden so neutrale Wasserstoffionen, d. h. naszierender Wasserstoff, der das Radikal MnO_4 , das neutral geworden, reduziert und es in MnO_2 umwandelt.

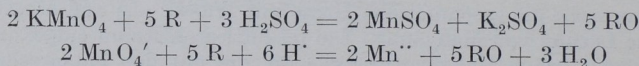


Kohlensäureanhydrid kann durch Auflösen in Wasser diese Reaktion verursachen. Sogar das Wasser allein kann dank der H-Ionen, die es liefert, K_2MnO_4 zersetzen.

624. Übermangansäure ist nur in Lösungen bekannt. Ihr wichtigstes Salz ist das Kaliumpermanganat, ein tief purpurrot gefärbtes, metallisch glänzendes, mit KClO_4 isomorphes Salz. Im Wasser ist es löslich, die Lösung ist schön purpurrot (Farbe des Ions MnO'_4). Die Permanganate besitzen ein außerordentlich energisches Oxydationsvermögen. In neutraler Lösung verlieren zwei Moleküle des Salzes drei Atome Sauerstoff an den reduzierenden Körper und verwandeln sich in Kaliumhydroxyd und MnO_2 , das ausfällt.



In saurer Lösung verlieren zwei Moleküle Permanganat fünf Atome Sauerstoff, es entsteht MnO , das in Mangansalz übergeht, und K_2O , das gleichfalls zu Salz wird.

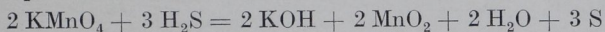


Das Mangansalz ist wenig gefärbt, während das Permanganatsalz eine sehr starke Färbung besitzt. Man kann also die geringsten Spuren davon in Lösungen erkennen, daher werden die Permanganatlösungen ständig zur volumetrischen Bestimmung reduzierender Körper benutzt.

Kaliumpermanganat verdankt seiner oxydierenden Fähigkeit ein schwach desinfizierendes und bakterizides Vermögen.

Eigenschaften der Mangansalze. KOH und NH_4OH fällen weißes $\text{Mn}(\text{OH})_2$; der Niederschlag wird an der Luft sehr schnell braun. H_2S wirkt nicht ein, lösliche Sulfide fällen rosiges MnS , das in verdünnter Salzsäure löslich ist. Ferricyankalium gibt einen braunroten Niederschlag.

Eigenschaften der Permanganate. In Lösung sind sie purpurrot, H_2S reduziert sie in neutraler Lösung unter Bildung von S und MnO_2 .



Eisenoxydulsalze in saurer Lösung reduzieren sie zu Manganverbindungen.

Man wiegt Mangan als Mn_3O_4 , 100 Teile Mn_3O_4 entsprechen 72,03 Teilen Mn.

Bildungswärmen einiger Manganverbindungen.

Manganoxydul	90 800 Kal.	Manganchlorür	112 000 Kal.
Mangandioxyd	126 000 Kal.	Mangansulfat	249 909 Kal.
Übermangansäure, gelöst	168 050 Kal.		