

44. Mangan.

Mn = 54.94.

Der Braunstein, das Mangansuperoxyd, war schon im Alterthum bekannt, wurde aber stets mit dem Magneteisen verwechselt. Eine Untersuchung über den Braunstein, den Pott 1740 als eisenfrei erkannt hatte, veröffentlichte Scheele 1774, indem er nachwies, dass derselbe an brennbare Substanzen leicht Sauerstoff abgibt und ein eigenthümliches Metalloxyd enthalte, dessen Reduction bald darauf Gahn wirklich gelang (1807). Da man vielfach den Braunstein im Gegensatz zu der weissen Magnesia (Bittererde) als „schwarze Magnesia“ bezeichnet hatte, nannte man das neue Metall Manganesum, woraus später durch Abkürzung Mangan wurde. In Form von Verbindungen findet man dieses Element häufig.

Das verbreitetste und wichtigste Vorkommen des Mangans ist dasjenige als Braunstein oder Pyrolusit, MnO_2 ; ausserdem findet man noch andere Oxyde oder Oxydhydrate dieses Metalls, namentlich den Braunit, Mn_2O_3 , Manganit, $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und Hausmannit, Mn_3O_4 . Von weiteren Manganerzen sind besonders der Manganspath, MnCO_3 , und der Mangankies, MnS_2 , zu nennen. Endlich kennt man nicht nur verschiedene Mangankiesel oder Silicate des Mangans, sondern es tritt dieses Metall auch in zahlreichen Mineralien als Nebenbestandtheil auf, gewöhnlich zusammen mit Eisen, aber im Allgemeinen in viel geringerer Menge als letzteres; häufig zeigt es sich nur in Spuren als färbender Bestandtheil.

Die Oxyde lassen sich nur durch feinertheilte Kohle bei stärkster Weissglut zu Metall reduciren, indem man beispielsweise das reine Oxyduloxyd Mn_2O_4 (Dewille), zur Vermeidung von Kohlengas des Metalls, mit einer für die vollständige Reduction nicht ausreichenden Menge von Zuckerkohle unter einer Glasdecke und bei Anwesenheit von Kalk und Flussspath in einem Kalktiegel zusammenschmilzt; bequemer noch ist das Arbeiten im elektrischen Ofen. Aus Manganchlorür kann man das Metall durch Reduction mittelst Natriums, oder durch Elektrolyse abscheiden.

Das Mangan erscheint als grauweisses Metall mit röthlichem Schimmer; wenn es kohlehaltig ist, gleicht es dem Gusseisen. Je nach seiner Darstellung ist das Metall mehr oder weniger hart wie Stahl und besitzt auch ein wechselndes bis zu 8.0 ansteigendes specifisches Gewicht. Das Mangan ist spröde und lässt sich, obwohl nicht ganz leicht, pulverisiren. Seine Schmelztemperatur liegt bei etwa 1900° und bei etwas höherer Temperatur tritt Verflüchtigung ein. An feuchter Luft oxydirt sich das Mangan rasch, und entwickelt aus Wasser im Zustande feiner Zertheilung (besonders als elektrolytisch abgeschiedenes Pulver) den Wasserstoff mit grosser Energie. Von verdünnten Säuren, selbst von Essigsäure, wird das Metall leicht gelöst. Kohlenstoff- oder siliciumhaltiges Mangan zeigt sich bedeutend widerstandsfähiger und besitzt auch einen sehr grossen Grad von Härte.

Von Bedeutung für die Stahlindustrie sind die Legirungen des Mangans mit dem Eisen. Ein Gusseisen mit 10 bis 20 Proc. Mangan, das Spiegeleisen, wird aus einem Gemenge von Braunstein und Spath-eisenstein durch den Hochofenbetrieb gewonnen; das kohlenstoffreiche Gusseisen, welches über 25 Proc. Mangan enthält und nicht mehr magnetisch ist, bezeichnet man als Ferromangan und verwendet dasselbe beim Bessemerprocess.

Sauerstoffverbindungen des Mangans.

Das Mangan bildet mit dem Sauerstoff eine Reihe von Oxyden:

Manganoxydul oder Monoxyd, MnO .

Manganoxyd oder Sesquioxyd, Mn_2O_3 .

Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4 .

Mangansuperoxyd oder Dioxyd, MnO_2 .

Mangansäureanhydrid, Mn_2O_3 .

Uebermangansäureanhydrid, Mn_2O_7 .

Verbindungen dieser Oxydationsstufen mit Wasser (Hydrate) und anderen Oxyden (Salze) sind gleichfalls bekannt.

Manganoxydul, MnO . Sehr selten in kleinen glänzend grünen regulären Krystallen als Manganosit vorkommend. Durch Glühen eines der höheren Oxyde in einem Strom von Wasserstoffgas oder Kohlenoxyd erhält man das Manganoxydul als grünes Pulver; wurde bei der Reduction in eine möglichst niedrige Temperatur innegehalten, so geht das Oxydul an der Luft leicht in braunrothes Mn_3O_4 über; durch starkes Glühen in einem chlorwasserstoffhaltigen Wasserstoffstrome erhält man es in luftbeständigen, smaragdgrünen regulären Octaedern.

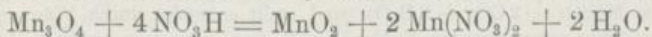
Manganoxydulhydrat, MnO_2H_2 , selten als Pyrochroit. Wird bei völligem Luftabschluss aus den Lösungen der Manganoxydulsalze als weisser flockiger Niederschlag gefällt. An der Luft geht derselbe rasch in braunes Oxydhydrat über und muss daher in einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet werden; hierdurch erhält man ein Pulver, das an der Luft entzündet und (zuweilen auch spontan) zu Mn_3O_4 verglimmt. Das Manganoxydul und sein Hydrat sind starke Basen und liefern mit Säuren gut krystallisirende und beständige Salze.

Manganoxyd, Mn_2O_3 , findet sich mineralisch in kleinen, dunkelbraunen quadratischen Octaedern als Braunit, vom spec. Gew. 4.8, und wird am sichersten durch vorsichtiges Glühen der übrigen Manganoxyd im Sauerstoffstrome künstlich dargestellt.

Manganoxydhydrat, $\text{Mn}_2\text{O}_4\text{H}_2$, tritt als rhombisch krystallisirender oder derber Manganit (spec. Gew. 4.4) auf, der auf unglasirten Thonplatten einen braunen Strich gibt (der sehr ähnliche Braunstein liefert einen schwarzen Strich). Durch Oxydation des frischgefallten Oxydulhydrats an der Luft entsteht es als dunkelbraunes Pulver, das sich als schwache Base erweist und mit Säuren unbeständige Salze gibt.

Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4 , findet sich als Hausmannit in eisenschwarzen, metallglänzenden Quadratoctaedern oder körnigen Aggregaten. Entsteht bei sehr starker Glühhitze aus dem Oxyd Mn_2O_3 , wie auch aus allen übrigen Oxyden und Hydraten des Mangans beim

heftigen Glühen an der Luft, als braunrothes, beim Erhitzen schwarz werdendes Pulver vom spec. Gew. 4.8; aus Mn_2O_3 oder MnO_2 erhält man es bei der stärksten Weissglut in der regulären Octaederform, wie sie das Magneteisenerz auch aufweist. Bei tieferen Temperaturen dargestelltes Mn_3O_4 , sowie auf nassem Wege gewonnenes wasserhaltiges Oxyduloxyd, lösen sich in der Kälte in concentrirten Säuren unter Bildung von Manganoxydul- neben Oxydsalz, wonach man das Oxyduloxyd als eine salzhähnliche Verbindung $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}$ auffassen könnte. Durch kochende verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure wird dagegen Mn_3O_4 , der Mennige entsprechend und sich wie $\text{MnO}_2 \cdot 2 \text{MnO}$ verhaltend, in Oxydulsalz und Mangansuperoxyd resp. -hydrat gespalten:



Mangansuperoxyd, Mangandioxyd, MnO_2 . Als hauptsächlichstes und für die Praxis wichtigstes Manganerz erscheint der Pyrolusit (spec. Gew. 5.0) oder Braunstein, in dunkel stahlgrauen, säulenförmigen rhombischen Krystallen oder in faserigen und derben Massen. Künstlich kann man das Superoxyd gewinnen, indem man salpetersaures Manganoxydul einen Tag lang auf 160° erhitzt; es bildet sich so in der gleichfalls rhombischen, aber vom Pyrolusit abweichenden Krystallform des Polianits. Manganocarbonat MnCO_3 , geht beim Erhitzen an der Luft auf 300° in oxydulhaltiges Mangansuperoxyd über; behandelt man dieses Gemenge mit kalter verdünnter Salzsäure, so bleibt das Superoxyd ungelöst. Beim Glühen liefert das Mangansuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung zuerst Sesquioxyd Mn_2O_3 ; bei fortgesetztem schärferen Glühen Oxyduloxyd Mn_2O_4 (vgl. S. 11). Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure liefert das Superoxyd Mangansulfat und Sauerstoff: $\text{MnO}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$. Mit kalter Salzsäure erhält man eine tief braune Lösung von Mangansuperechlorid, MnCl_4 , das schon beim gelinden Erwärmen in Manganchlorür MnCl_2 und freies Chlor Cl_2 zerfällt (Darstellung des letzteren, S. 135). Aus der stark sauren Manganchlorürlösung erhält man nach dem Verfahren von Weldon, durch Einleiten von Luft bei 55° in die vermittelst Kalkstein neutralisirte und dann mit Kalkmilch versetzte Lösung, unter leicht erfolgender Oxydation des zunächst gebildeten Manganoxydulhydrats $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($2 \text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2 \text{MnO}_2 \cdot \text{CaO} + 3 \text{H}_2\text{O}$) den zur Chlorentwicklung aufs neue tauglichen „Weldonschlamm“, ein salzartiges Calciummanganit $2 \text{MnO}_2 \cdot \text{CaO}$ (S. 419). Wie aus der Existenz derartiger Manganite hervorgeht, zeigt das Mangansuperoxyd, ähnlich dem Bleisuperoxyd, je nach Umständen das Verhalten einer schwachen Base oder einer schwachen Säure. — Es sind mehrere Oxydhydrate ($\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. s. w.) des Mangansuperoxyds bekannt, jedoch nur schwierig rein darstellbar. Dieselben entstehen u. a. bei Einwirkung von Chlor oder Brom, sowie von Hypochloriten auf Manganoxydulsalze bei Gegenwart von Alkali, oder beim Zusatz von Wasser zu einer Mischung von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure, und bilden schwarze Pulver, welche Basen gegenüber das Verhalten von schwachen Säuren zeigen. In ähnlicher Weise wie für die Gewinnung von Chlor benutzt man den Braunstein auch für diejenige von Brom und Jod, ausserdem

zum Entfärben oder Färben des Glases und der Thonwaaren, in der Eisenindustrie und zur Darstellung des Chamäleons.

Da der Werth des natürlichen — meist unreinen und wasserhaltigen — Braunsteins für die Chlorentwicklung etc. vom Gehalt an Mangansuperoxyd abhängt, hat man verschiedene Methoden zur Bestimmung des letzteren ausgearbeitet. Man treibt z. B. aus der Mischung einer abgewogenen Braunsteinprobe mit reiner rauchender Salzsäure durch Erwärmen alles Chlor aus, absorbiert dasselbe durch eine Jodkaliumlösung ($\text{Cl}_2 + 2\text{KJ} = \text{J}_2 + 2\text{KCl}$) und bestimmt die abgeschiedene, dem Chlor äquivalente Jodmenge durch Titiren mit einer genau eingestellten Lösung von unterschwefligsaurem Natron ($\text{J}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 = 2\text{NaJ} + \text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2$), wobei die Bläuung von Stärkekleister als Indicator benutzt wird. Oder: man bringt die abgewogene Braunsteinprobe mit verdünnter Schwefelsäure und überschüssiger Oxalsäure zusammen ($\text{MnO}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \text{MnSO}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), und stellt entweder durch Wägung die Quantität des gasförmig entweichenden Kohlendioxyds fest, oder man ermittelt durch Fertigtitiren mit Chamäleon MnO_4K den unverändert gebliebenen Antheil der Oxalsäure (von welcher man anfänglich ein genau abgemessenes Quantum zugefügt hat). Oder: man löst eine gewogene Menge Eisendraht in verdünnter warmer Schwefelsäure und setzt zu dieser frisch bereiteten Lösung von FeSO_4 die feingepulverte, abgewogene Braunsteinprobe zu, worauf ein Theil des Eisenvitriols zu schwefelsaurem Eisenoxyd oxydirt wird; nachdem man schliesslich die Menge des unangegriffenen Eisenvitriols durch Fertigtitiren mit Chamäleon bestimmt hat, ersieht man aus der Differenz die Menge des durch den Braunstein oxydirten Eisenvitriols und somit auch den Werth des Braunsteins selbst.

Mangantrioxyd, Mangansäureanhydrid, MnO_3 . Bildet nach neueren Angaben eine dunkelrothe Masse, die bei 50° verdampft und deren Dämpfe stark zum Husten reizen. Die hellrothe wässrige Lösung enthält freie Mangansäure MnO_4H_2 , welche unter Abscheidung von Dioxyd und Sauerstoff bald in eine dunkelrothe Lösung von Dimangansäure $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{H}_2$ übergeht. Die Dämpfe des Mangantrioxyds lösen sich in wässrigen Alkalien mit der grünen Farbe der mangansauren Salze oder Manganate (MnO_4K_2 etc.).

Manganheptoxyd, Uebermangansäureanhydrid, Mn_2O_7 , bildet sich als dunkelrothbraunes, cantharidenglänzendes Oel, wenn man Kaliumpermanganat in kleinen Mengen in gut gekühlte concentrirte Schwefelsäure einträgt. Das Manganheptoxyd ist sehr unbeständig und zersetzt sich beim raschen Erwärmen äusserst lebhaft in Dioxyd und Sauerstoff; es wirkt als energisches Oxydationsmittel und entzündet viele organische Substanzen. Es ist sehr hygroskopisch und löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung zu Uebermangansäure MnO_4H auf. Die im auffallenden Lichte carmoisinrothe, im durchscheinenden violette Lösung dieser letzteren erhält man auch durch Zersetzung eines Permanganats vermittelt einer starken Säure, z. B. des Barytsalzes mit der gerade nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure; ferner durch Erwärmen eines Manganoxydulsalzes mit Salpetersäure und überschüssigem Bleisuperoxyd (empfindliche Reaction auf Mangan). Die Lösungen der Uebermangansäure und der übermangansauren Salze wirken stark oxydirend.

Halogenverbindungen des Mangans.

Manganofluorid, MnFl_2 , aus MnCO_3 und Flusssäure, in rosafarbenen Krystallen, die sich unzersetzt glühen lassen.

Manganfluorid, $\text{Mn}_2\text{F}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$, unbeständige rothe Prismen.

Manganfluorwasserstoff, MnF_6H_2 , erhält man aus MnO_2 und F_2H_2 in brauner Lösung; stark oxydirend. Gibt Doppelsalze.

Manganochlorid, Manganchlorür, MnCl_2 , entsteht wasserfrei beim Ueberleiten von Chlorwasserstoff über erhitztes Manganocarbonat, oder die Oxyde, oder metallisches Mangan; aus letzterem auch mit Chlorgas und ebenso aus dem Manganoxydul nach dem Vermischen mit Kohle. Blassrothe, zerfliessliche Krystallmasse, die beim Erhitzen schmilzt und sich in einem Chlorwasserstoffstrome bei Rothglut verflüchtigt. Wasserhaltiges Chlorür, $\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, erhält man beim Auflösen derselben Körper in wässriger Salzsäure und Eindampfen zur Krystallisation in blassrothen monoclinen Prismen oder Tafeln, die zerfliesslich sind und sich in Wasser und Alkohol sehr leicht lösen. $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$, regulär krystallisirendes Doppelsalz, dessen Lösung mit Ammoniak keinen Niederschlag gibt, und das beim Erhitzen wasserfreies Chlorür hinterlässt.

Manganchlorid, Mn_2Cl_6 , in der zersetzlichen braunen Lösung des Manganoxydhydrats in kalter Salzsäure. Beim Einleiten von Chlor in eine concentrirte Manganchlorürlösung scheidet sich eine unbeständige gelbe Krystallmasse aus.

Mangantetrachlorid, MnCl_4 , ist in der braunen Lösung enthalten, die sich beim Uebergiessen von Braunstein mit wässriger Salzsäure bildet, und sich leicht unter Chlorentwicklung zersetzt ($\text{MnCl}_4 = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2$). Ueberschichtet man Mangansuperoxyd mit wasserfreiem Aether und leitet ClH ein, so erhält man eine blaue ätherische Lösung des Tetrachlorids.

Manganperoxychlorid, MnO_3Cl , scheint sich als gelbes Gas zu entwickeln, welches sich in einer Kältemischung zu einer braungrünen Flüssigkeit verdichtet, wenn man zu einer Mischung von Kaliumpermanganat und concentrirter Schwefelsäure langsam geschmolzenes Kochsalz hinzufügt. Es besitzt einen äusserst angreifenden, an die Oxyde des Chlors erinnernden Geruch und explodirt beim Erhitzen. Das Manganperoxyfluorid, MnO_3F , bildet ein grüngelbes Gas.

Die Brom- und Jodverbindungen des Mangans gleichen durchaus den vorstehenden.

Manganoxydul- oder Manganosalze.

Die nahezu farblosen oder blassrothen Manganoxydulsalze lösen sich in Wasser auf, ausgenommen einige wie das Phosphat, Carbonat, Oxalat. In ihrer Krystallform, ihrem Wassergehalt und der Zusammensetzung vieler Doppelsalze sind sie den entsprechenden Salzen der Magnesiagruppe sehr ähnlich (isomorph). Durch Salpetersäure werden sie nicht (wie die Eisenoxydulsalze) oxydirt. Auch das Manganchlorür MnCl_2 (s. o.) gehört hierher.

Manganonitrat, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, schwer krystallisirendes, zerfliessliches Salz, das sich leicht unter Selbstoxydation zersetzt.

Manganocarbonat, MnCO_3 . Findet sich als Manganspath in glänzenden, hellrothen, rhomboedrischen Krystallen und in derben Massen, die in der Regel noch eisen-, magnesium- und calciumhaltig sind. Aus

Manganoxydullösungen erhält man das Carbonat durch Fällung mit kohlensaurem Natron als weisses, wasserhaltiges Pulver, das bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ziemlich beständig ist. Beim Erhitzen auf 300° geht es dagegen unter Sauerstoffaufnahme in MnO_2 über.

Manganosulfat, MnSO_4 , wird am einfachsten gewonnen, indem man Braunstein mit Schwefelsäure auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher der gleichzeitig gebildete Eisenvitriol bereits wieder zerstört wird. Man zieht mit Wasser aus und bringt die Lösung durch Einengen zur Krystallisation. Unter einer Temperatur von 6° erhält man hellrothe, monocline, mit dem Eisenvitriol isomorphe Krystalle, $\text{MnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$; zwischen 6° und 20° triline Krystalle, $\text{MnSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, die mit dem Kupfervitriol isomorph sind; und zwischen 20° und 30° fast farblose sechsseitige, rhombische Prismen, $\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Das Manganosulfat löst sich sehr leicht in Wasser, jedoch nicht in absolutem Alkohol auf; die Löslichkeit des Salzes nimmt von 0° bis 55° zu, dagegen oberhalb dieser Temperatur, unter Abscheidung des Salzes $\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ wieder ab. — Mit Kalium- und Ammoniumsulfat erhält man monocline, schön krystallisirende Doppelsalze z. B. $\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, isomorph mit den entsprechenden Doppelsalzen des Kobalts, Nickels, Magnesiums, Zinks etc.

Manganoxyd- oder Manganisalze.

Dieselben krystallisiren theilweise nur schwierig aus ihren dunkelbraunen Lösungen, sind unbeständig und geben unter Bildung von beständigen Oxydulsalzen leicht Sauerstoff ab; durch viel Wasser und Säuren werden sie zerlegt.

Manganisulfat, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, wird durch Erhitzen von reinem Dioxyd mit concentrirter Schwefelsäure auf 138° erhalten. Dunkelgrünes Pulver, welches sich bei 160° unter Sauerstoffabgabe in Manganosulfat umwandelt und an der Luft zu einer violetten Flüssigkeit zerfliesst, die auf Wasserzusatz Manganoxydhydrat ausscheidet. Setzt man zu der sauren Lösung dieses Salzes Kaliumsulfat zu und dampft stark ein, so erhält man in dunkelvioletten Reguläroctaedern den Manganalaun, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$, der durch viel Wasser unter Bildung von Manganoxydhydrat zersetzt wird.

Mangandioxydsalze.

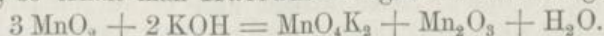
Das Mangandioxyd erweist sich je nach Umständen als schwache Base oder schwache Säure. Es bildet einige dem Mangantetrachlorid entsprechende Salze, wie z. B. Mangandisulfat, $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, das man nach Frémy aus Kaliumpermanganat mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure in der Kälte als eine gelbe Lösung erhalten soll. Derartige Verbindungen konnten jedoch noch nicht isolirt werden.

Einige Manganite [z. B. Psilomelan oder Hartmanganerz, $2\text{MnO}_2 \cdot (\text{Mn, Ba, K}_2)\text{O}$] kommen natürlich vor; künstlich werden sie auf verschiedene Weise erhalten. Durch Einblasen von Luft bei 55° verwandeln sich Manganoxydul- und Oxydhydrat bei Gegenwart von

Kalk oder Magnesia leicht in Manganite wie $2 \text{MnO}_2 \cdot \text{CaO}$ („Weldon-schlamm“ s. o.). Zahlreiche zum Theil krystallinische Manganite entsprechen der Formel $5 \text{MnO}_2 \cdot \text{R}^{\text{II}}\text{O}$. Ein Manganomanganit Mn_3O_4 bildet gelbe, glänzende Krystallblättchen.

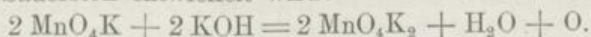
Mangansaure Salze oder Manganate.

Schmilzt man gleiche Theile fein gepulvertes Mangansuperoxyd und Kalihydrat, so erhält man Kaliummanganat und Manganoxyd:



Die Oxydation ist vollständiger, wenn man der Schmelze Kaliumchlorat oder Nitrat zusetzt, oder bei Luftzutritt glüht; man löst die dunkelgrüne Masse in wenig Wasser und erhält beim Eindunsten der Lösung im luftverdünnten Raume grünschwarze, metallglänzende rhombische Prismen MnO_4K_2 , isomorph mit Kaliumsulfat und Kaliumchromat.

Kaliummanganat bildet sich auch, wenn man eine concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat und Kalihydrat solange zum Sieden erhitzt, als Sauerstoff entwickelt wird:



Beim Erkalten scheidet sich das Kaliummanganat krystallinisch aus, und kann durch Umkrystallisiren aus verdünnter Kalilauge im luftverdünnten Raume gereinigt werden.

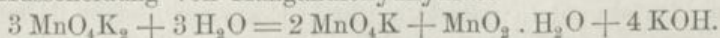
Kaliummanganat, MnO_4K_2 , schwarzgrüne rhombische Krystalle.

Baryummanganat, MnO_4Ba , smaragdgrünes, mikrokrySTALLINISCHES unlösliches Pulver.

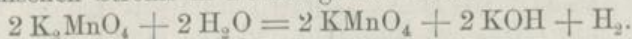
Die intensive blaugrüne Färbung der Alkalimanganate macht deren Entstehen zu einer der empfindlichsten qualitativen Reactionen auf Mangan.

Uebersäure Salze oder Permanganate.

Die schön krystallisirenden Permanganate, isomorph mit den Perchloraten, lösen sich in Wasser mit purpurrother Farbe mehr oder weniger leicht. Sie bilden sich beim Zersetzen der Manganate durch Wasser, unter Ausscheidung von Mangandioxydhydrat:



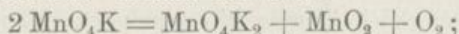
Eine ähnliche Zerlegung findet durch verdünnte Säuren, auch durch Chlor statt. Im Grossen löst man zur Kaliumpermanganatdarstellung die rohe Kaliummanganatschmelze (s. o.) in Wasser und leitet Kohlendioxyd ein. Manganate, in einem zweizelligen Bade mit poröser Scheidewand bei der Anode aufgelöst, gehen auch durch die oxydirende Wirkung des galvanischen Stroms in Permanganate über:



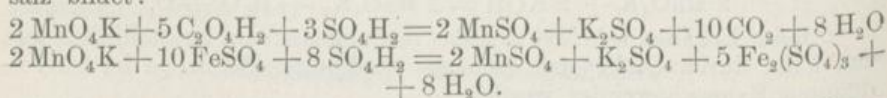
Elektrolysiert man Kalilauge mit metallischem Mangan als Anode, so geht das Metall als Kaliumpermanganat in Lösung.

Der auffallende Farbenwechsel, welchen die grüne Lösung des Kaliummanganats in blau, violett und purpurroth erleidet, veranlasste Scheele zur Aufstellung des Namens „Chamaeleon minerale“

für dasselbe; der Name Chamaeleon wird jedoch auch für das Kaliumpermanganat benutzt, welches in Folge der entgegengesetzten Umwandlung (s. o.) seine dunkelpurpurrothe Farbe in grün umändert. Nach einmaligem Umkrystallisiren erhält man das in 15 bis 16 Theilen kalten Wassers lösliche **Kaliumpermanganat**, MnO_4K , rein in schwarzrothen, metallglänzenden rhombischen Prismen, die mit Kaliumperchlorat, ClO_4K , isomorph sind. Bei 240° zerfällt das Salz:



mit Schwefel, Phosphor, Arsen, Kohle gibt es verpuffende Gemische. In concentrirter alkalischer Lösung wird es schon durch Kochen reducirt (s. o.), in verdünnter erleidet es diese Umwandlung dagegen nur in Anwesenheit oxydirbarer organischer Substanzen. Durch freien Wasserstoff, ferner durch Ammoniak, Phosphor- und Arsenwasserstoff wird die Kaliumpermanganatlösung in braunes Oxydhydrat, das sich abscheidet, übergeführt; dasselbe wird auch durch manche oxydierbare Kohlenstoffverbindungen, z. B. Oxalsäure, ausgeschieden. Oxydirt man mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung, z. B. in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, so wird die Lösung farblos, indem sich Manganoxydulsalz bildet:

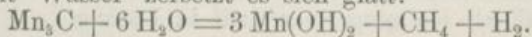


Auf der leichten Reducirbarkeit des Permanganats nach diesen Gleichungen beruht seine Anwendung zur volumetrischen Bestimmung des Eisens und der Oxalsäure; man lässt dabei die dunkelrothe Lösung aus einer Bürette zu der zu bestimmenden, in verdünnter Schwefelsäure gelösten Substanz zufließen und erkennt das Ende der Reaction an der bleibenden Rothfärbung der Flüssigkeit beim geringsten Ueberschuss des Kaliumpermanganats. Seine oxydirenden Eigenschaften machen das Salz zu einem guten Desinfectionsmittel.

Mangansulfid (Schwefelmangan), MnS .

Dasselbe findet sich bisweilen als Manganblende in dunkel stahlgrauen Würfeln und Octaedern oder in krystallinischen Massen vom specif. Gew. 4. Aus Manganoxydulsalzlösungen fällt mit Schwefelammonium fleischrothes, wasserhaltiges Schwefelmangan, das sich an der Luft sehr bald oxydirt und in Säuren, selbst in Essigsäure, leicht löslich ist. Ein etwas wasserärmeres grünes Schwefelmangan fällt namentlich mit überschüssigem Schwefelammonium in der Hitze aus. Mangandisulfid, MnS_2 , kommt mineralisch als regulär krystallisirender Hauerit vor.

Mangancarbid, Mn_3C . Dieses Carbid wird bei der Temperatur des elektrischen Ofens aus Manganoxyduloxyd Mn_3O_4 und Zuckerkohle gewonnen; mit Wasser zersetzt es sich glatt:



Für den qualitativen Nachweis des Mangans ist zu bemerken, dass alle höheren Oxyde desselben beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure unter Chlorentwicklung in Manganchlorür MnCl_2 übergehen; aus dessen durch Ammoniak völlig neutrali-

sirter Lösung fällt durch schwach gelbes Schwefelammonium das charakteristische Mangansulfid nieder. Von besonderer Empfindlichkeit sind die Reactionen auf Mangan durch Ueberführung in mangansaures Alkali (Schmelze auf dem Platinblech) oder in Permanganat (mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure, s. o.). Die Gewichtsbestimmung geschieht in der Form von Oxyduloxyd, Mangansulfür, Mangansulfat oder Pyrophosphat; ferner durch Titration.

45. Samarium.

Sa = 150.

Die Stellung dieses Elements im periodischen System, sowie seine chemische Individualität überhaupt sind noch ganz unsicher; sein Atomgewicht würde es, wenn richtig bestimmt, in die Gruppe des Mangans einreihen. Das durch mühsame Operationen aus den Erden des Orthits und Thorits abscheidbare Samariumoxyd, Sa_2O_3 , ist ein weisses, kaum gelbliches Pulver, das von Säuren leicht unter Bildung gelber Lösungen aufgenommen wird; das weisse Hydrat ist gelatinös und in Alkalien unlöslich. Die Salze haben einen süssen adstringirenden Geschmack. $\text{SaCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, tafelförmige, zerfliessliche Krystalle. $\text{Sa}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, blassgelbe, sehr lösliche Prismen. $\text{Sa}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, wohlentwickelte, glänzende Krystalle, nicht leicht löslich. Samariumperoxyd, $\text{Sa}_4\text{O}_9(?)$, aus den Salzlösungen durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak, als gelatinöser leicht Sauerstoff abgebender Niederschlag.

Gruppe VIa. Chromgruppe.

Wie das Mangan als metallisches, basenbildendes Element sich der Gruppe der Halogene anschliesst, hat man auch für die Sauerstoff- und Schwefelgruppe eine Untergruppe von Elementen vorwiegend metallischen Charakters: (Chrom—Molybdän—Wolfram—Uran). Die Aehnlichkeit dieser Elemente mit (Schwefel—Selen—Tellur) tritt wiederum deutlich in den höchsten Sauerstoffverbindungen hervor. Man kennt für die Glieder der Chromgruppe dem Schwefeltrioxyd SO_3 entsprechende Oxyde CrO_3 , MoO_3 , WO_3 und UO_3 , sowie Hydrate von der Form der Schwefelsäure SO_4H_2 und Salze, die den schwefelsauren Salzen gleich zusammengesetzt und mit denselben isomorph sind. Die „Sechswerthigkeit“ gegen Sauerstoff und Chlor zeigt sich für die Chrommetalle auch in den Oxychloriden: dem Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 correspondiren Chromoxychlorid CrO_2Cl_2 , ferner MoO_2Cl_2 und MoOCl_4 , WOCl_4 . Das Wolframhexachlorid, WCl_6 , geht unzersetzt in den gasförmigen Aggregatzustand über, zerfällt jedoch bei Ueberhitzung des Dampfs in WCl_5 und Cl . Molybdän und Uran vermögen dagegen nur Pentachloride, MoCl_5 und UCl_5 zu bilden; UCl_5 ist zudem sehr unbeständig.

Während die Elemente der Schwefelgruppe auch die schwach sauren Oxyde SO_2 , SeO_2 und TeO_2 bilden, hat man in den entsprechenden Oxyden der Chromgruppe CrO_2 , MoO_2 , WO_2 Substanzen von indifferentem, weder basischem noch saurem Verhalten.