



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die Schule der Chemie, oder erster Unterricht in der Chemie

Stöckhardt, Julius Adolph

Braunschweig, 1881

Mangan und Sauerstoff

[urn:nbn:de:hbz:466:1-88906](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-88906)

Löthrohrflamme, so schmilzt die Masse und bildet nach dem Erkalten einen glänzenden, schwarzen, bei weniger Braunstein einen braunen Ueberzug. So stellen sich die Töpfer ihre braune und schwarze Glasur dar, und hierin ist der Grund zu suchen, weshalb man dem Manganüberoxyd den Namen Braunstein gegeben hat.

Prüfung des Braunsteins. Bringt man Braunstein mit Oxalsäure, nebst etwas Wasser und Schwefelsäure zusammen, so wird dieselbe durch den Sauerstoff des Braunsteins in Kohlensäure umgewandelt, welche entweicht; man kann auf diese Weise durch den eintretenden Gewichtsverlust die Güte des Braunsteins bestimmen. Andere Prüfungsmethoden beruhen auf der Chlor-entwicklung aus Salzsäure, welche durch eine bestimmte Menge von Braunstein hervorgerufen wird.

Mangan und Sauerstoff.

413. Das Manganmetall ist röthlich grau, sehr hart und spröde und gehört zu den strengflüssigsten Körpern. Man erhält es im Kleinen durch Erhitzen von Manganoxyd und reiner Kohle in einem Kalktiegel im heftigsten Gebläsefeuer. An der Luft und im Wasser zieht es bald wieder Sauerstoff an und zerfällt dabei zu schwarzem, pulverigem Oxyd.

Sehr charakteristisch für das Mangan ist seine grosse Verbindungsfähigkeit. So giebt dasselbe mit dem Sauerstoff fünf Oxydationsstufen, in denen sich die Sauerstoffmengen wie $1 : 1\frac{1}{2} : 2 : 3 : 3\frac{1}{2}$ verhalten.

Es können sich 27,5 Pfd. oder 1 Aeq. Mn verbinden:
 mit 8 Pfd. oder 1 Aeq. O zu Manganoxydul . . = MnO ;
 „ 12 „ „ $1\frac{1}{2}$ „ O „ Manganoxyd . . . = $\text{MnO}_{1\frac{1}{2}}(\text{Mn}_2\text{O}_3)$;
 „ 16 „ „ 2 „ O „ Manganüberoxyd . = MnO_2 ;
 „ 24 „ „ 3 „ O „ Mangansäure . . = MnO_3 ;
 „ 28 „ „ $3\frac{1}{2}$ „ O „ Uebermangansäure = $\text{MnO}_{3\frac{1}{2}}(\text{Mn}_2\text{O}_7)$.

Die geringeren Mengen Sauerstoff ertheilen den Oxyden basische Eigenschaften, die grösseren Mengen saure; das mittlere Ueberoxyd ist indifferent, weder sauer noch basisch. Welche grosse Armee von Salzen, dieser Doppelnatur zufolge, durch

das Mangan allein ins Feld gerufen werden kann, davon erhält man eine Idee, wenn man bedenkt, dass es als Oxydul und Oxyd sich nicht nur mit allen Säuren, sondern auch als Mangansäure und Uebermangansäure mit allen Basen zu besonderen Salzen zu vereinigen vermag.

Manganoxydul und dessen Salze.

414. Braunstein und Schwefelsäure. *Versuch.* Man mengt in einem Porcellantiegel 10 Grm. feingeriebenen Braunstein mit 5 Grm. Schwefelsäure und erhitzt das Gemenge

Fig. 146.



erst $\frac{1}{4}$ Stunde gelind, dann eine Stunde stark. Nach dem Erkalten kocht man die schwarze Masse mit Wasser aus und dampft die Auflösung, zuletzt unter stetem Umrühren, zur Trockne ein: das röthlich-weiße Pulver ist schwefelsaures Manganoxydul ($\text{MnO}, \text{SO}_3 + \text{Krystallwasser}$). Die Hälfte

von dem Sauerstoff ist in der Hitze entwichen und Manganoxydul (MnO) übrig geblieben, welches, da es eine Salzbasis ist, sich mit der Schwefelsäure vereinigt. Auf ähnliche Weise bildete sich salzsaures Manganoxydul oder Manganchlorür (MnCl) bei der Bereitung von Chlor (166) und blieb, durch Chloreisen gelb gefärbt, in dem Kochfläschchen zurück. Dabei wurde zugleich gezeigt, wie leicht die höheren Chlorverbindungen in Chlorür und freies Chlor zerfallen. Die meisten Manganoxydulsalze haben eine schwachröthliche Farbe.

Affinität zum Sauerstoff. *Versuch.* Lässt man eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul an der Luft stehen, so färbt sich die Lösung dunkelbraun und lässt mit der Zeit ein ebenso gefärbtes Pulver fallen. Der Vorgang hierbei ist genau derselbe wie bei einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul. Das Manganoxydulhydrat zieht nämlich Sauerstoff aus der Luft an und wird zu Manganoxydhydrat, von dem sich ein Theil ausscheidet, weil die vorhandene Säure nicht hinreicht, um alles Oxyd aufgelöst zu erhalten.

Manganoxydhydrat. *Versuch.* Zu einem anderen Theile der Lösung wird Salmiakgeist oder Kalilauge gegossen: die stärkeren Basen bemächtigen sich der Schwefelsäure und Manganoxydulhydrat ($\text{MnO} + \text{HO}$) wird als ein weisser Niederschlag ausgeschieden. Beim Abfiltriren und Trocknen verwandelt sich dieses nach und nach in dunkelbraunes Manganoxydhydrat ($\text{Mn}_2\text{O}_3 + 3\text{HO}$), ganz so wie das Eisenoxydulhydrat. Taucht man ein Läppchen in die Manganlösung und zieht es, nachdem es trocken geworden, durch Kalilauge, so bleibt der Niederschlag auf der Faser festhaften und man erhält beim Aushängen an die Luft ein schönes Dunkelbraun. In der Färberei nennt man dieses Braun Manganbister.

Kohlensaures Manganoxydul (MnO, CO_2) kommt als röthliches Mineral unter dem Namen Manganspath und als ein häufiger Begleiter der Kalksteine und anderer Steine vor. Da es, wie kohlensaures Eisenoxydul, in kohlensäurehaltigem Wasser löslich ist, so finden wir kleine Mengen davon auch in vielen Quellen, zumal in den eisenhaltigen und in dem aus diesem abgesetzten Eisenerz. Beim Verdunsten der Kohlensäure scheidet sich das Manganoxydulhydrat ab und bildet unter Sauerstoffaufnahme die in Steinspalten häufig vorkommenden moosartigen braunen und schwarzen Zeichnungen von Mangandendriten (Manganoxydhydrat).

Die Salze des Manganoxys sind sehr unbeständig.

Schwefelmangan (MnS).

415. *Versuch.* Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit Schwefelwasserstoffwasser, so erfolgt keine Veränderung; diese tritt aber sofort ein, wenn man Salmiakgeist (oder Schwefelammonium) zutröpfelt; es bildet sich ein blassrother Niederschlag, der aus Manganmetall und Schwefel besteht (MnS oder Mangansulfuret). Auf diese Weise lässt sich das Mangan in seinen Auflösungen erkennen, denn das Mangan ist das einzige Metall, welches ein Schwefelmetall von röthlicher Farbe giebt. An der Luft ändert sich diese Farbe bald in Dunkelbraun um, indem das Mangan sich zu Oxydhydrat oxydirt, während der Schwefel sich abscheidet. Als ein grünes Pulver erhält man das Schwefelmangan durch Glühen von Braun-

stein mit überschüssigem Schwefel. Manganbisulfuret (MnS_2) ist schwarz von Farbe.

Mangansäure (MnO_3).

416. *Versuch a.* Man reibt in einem Mörser 5 Grm. Braunstein mit 5 Grm. Aetzkali innig zusammen, schüttet das Gemenge in einen Porcellantiegel und erhitzt es bei Luftzutritt $\frac{1}{2}$ Stunde stark. Nach dem Erkalten giesst man destillirtes Wasser auf die schwarze Masse: man wird eine tiefgrüne Auflösung erhalten, die durch Absetzen in einem Probirgläschen geklärt wird. Das Grünfärbende darin ist ein Salz, welches den Namen mangansaures Kali bekommen hat und durch vorsichtiges Abdunsten des Wassers unter der Luftpumpe in grünen Krystallen erhalten werden kann. Durch das Glühen mit Kali wird der Braunstein disponirt, noch 1 Aeq. Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen; aus MnO_2 wird MnO_3 , und diese Verbindung verhält sich wie eine Säure, d. h. sie verbindet sich mit der vorhandenen Basis zu einem Salze (KO, MnO_3). In freiem Zustande ist die Mangansäure nicht bekannt, da sie, wenn man sie durch eine Säure von der Basis trennt, sogleich zerfällt.

Mineralisches Chamäleon. *Versuch b.* Zu einem Theile der grünen Lösung bringe man einige Tropfen Schwefelsäure: das Grün wandelt sich alsbald in Purpurroth um, indem die Mangansäure in Uebermangansäure und Manganüberoxydhydrat zerfällt; 3MnO_3 und HO werden zu Mn_2O_7 und MnO_2, HO . Die Uebermangansäure bleibt mit einem Theile des Kalis als purpurrothes Salz gelöst. Was hier augenblicklich geschieht, tritt langsam ein, wenn man die mit Wasser verdünnte grüne Lösung in einem offenen Glase an der Luft stehen lässt: das Grün geht nach und nach in Violett und endlich in Roth über. Dieser Farbenänderung wegen nannte man das mangansaure Kali sonst mineralisches oder grünes Chamäleon.

Uebermangansäure (Mn_2O_7).

417. *Roths Chamäleon.* Die bei dem vorigen Versuche erhaltene purpurrothe Flüssigkeit enthält uebermangansaures Kali oder rothes Chamäleon aufgelöst. Um eine

concentrirtere Lösung dieses Salzes zu erhalten, setzt man ein inniges Gemenge von 4 Thln. sehr fein zerriebenem Braunstein, 5 Thln. Aetzkali und $3\frac{1}{2}$ Thln. chlorsaurem Kali längere Zeit einer gelinden Glühhitze aus. Die Masse giebt mit Wasser gekocht eine dunkel-violettrothe Auflösung, aus der man beim Abdampfen der durch Absetzen geklärten Lösung schwarze Krystalle von grünlichem Metallglanz erhält, die zerrieben ein rothes Pulver geben, das sich in 16 Thln. Wasser auflöst. Die Lösung von übermangansauerm Kali (Chamäleonlösung) giebt an andere Körper sehr leicht Sauerstoff ab und ist eins der kräftigsten Oxydationsmittel. Tröpfelt man sie zu einer mit etwas Schwefelsäure versetzten schwachen Eisenvitriollösung, so verschwindet das Roth augenblicklich und zwar so lange, bis alles Eisenoxydul in Oxyd übergeführt ist; ein Tropfen mehr färbt dann die Eisenflüssigkeit rosenroth und giebt durch diese Färbung den Endpunkt der Oxydation genau an. Mittelst einer Chamäleonlösung von bestimmter Stärke (titrirt) kann man den Gehalt von Eisenerzen, Eisenoxydulsalzen u. a. an Eisen nach der volumetrischen Methode oder Maassanalyse leicht bestimmen. Die Uebermangansäure zerfällt dabei in Manganoxydul und freien Sauerstoff. Durch den letzteren werden auch organische Körper oxydirt und zersetzt, man benutzt daher die Chamäleonlösung als das kräftigste Desinfectionsmittel zur Zerstörung fauliger Gerüche, sehr verdünnt als Mundwasser u. a. m.

Die freie Uebermangansäure ist wasserfrei eine grünlich schwarze, metallisch glänzende, wasserhaltig eine purpurrothe Flüssigkeit, die beim Erhitzen oder in Berührung mit Alkohol, Fett und anderen oxydirbaren Substanzen explodirt und sehr leicht in Manganüberoxydhydrat und Sauerstoff zerfällt.

Cer, Lanthan, Didym.

418. Diese drei Metalle kommen zusammen als Oxyde, mit Kieselsäure verbunden, in dem seltenen Mineral Cerit vor und sind sich in ihren Eigenschaften so ähnlich, dass sie nur schwierig und unvollständig von einander getrennt werden können.