



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

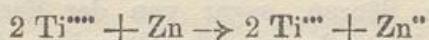
Leipzig [u.a.], 1948

Mangan

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](#)

Schmelzt man nach J. H. Walton jr.¹⁾ eine Titanverbindung im Nickeltiegel mit Natriumperoxyd (Na_2O_2), so geht beim Behandeln der Schmelze mit Wasser Titan in Lösung. Säuert man diese Lösung stark mit Schwefelsäure an, so tritt die orangerote Farbe der Pertitansäure deutlich auf. War gleichzeitig Eisen in der Substanz, so bleibt dieses beim Behandeln der Schmelze mit Wasser im Rückstand, während das Titan in Lösung geht.

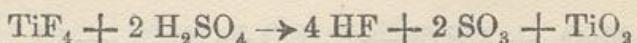
9. Unedle Metalle (Zn, Cd, Sn) erzeugen in mineralsaurer Lösung eine violette Farbe, herrührend von dreiwertigem Titan, z. B.:



Durch Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure werden die vierwertigen Titanverbindungen nicht reduziert, wohl aber teilweise durch Hydrosulfit.

10. Natriumhydrosulfit. In schwachsaurer Lösung erzeugt $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ eine rotviolette Färbung, die nach O. Brunck nahezu so empfindlich ist, wie die Reaktion mit Wasserstoffperoxyd.

11. Das Fluorid wird durch Eindampfen mit Schwefelsäure und Glühen quantitativ in Dioxyd verwandelt (Unterschied von Kieselsäure):



Reaktionen auf trockenem Wege.

Titanverbindungen färben die Borax- oder Phosphorsalzperle in der Oxydationsflamme nicht; nach längerem Erhitzen in der Reduktionsflamme erscheint die noch heiße Perle gelb und wird beim Erkalten violett. Durch Zusatz von etwas Zinn tritt die violette Färbung rascher auf. Zusatz von Eisen erzeugt eine braune bis rote Perle.

Durch Schmelzen der Titansäure mit Natriumkarbonat erhält man Natriummetatitanat, das in kaltem Wasser nicht löslich ist, dagegen leicht in Säuren. Durch heißes Wasser wird das Natriumsalz zersetzt, unter Abspaltung von Metatitansäure, die in verdünnten Säuren sehr schwer löslich ist.

Mangan Mn. At.-Gew. = 54·93.

Ordnungszahl 25; Dichte 7·3; Atomvolumen 7·5; Schmelzpunkt 1250° C; Wertigkeit 2, 3, 4, 6 und 7; $E_h \text{Mn}/\text{Mn}^{++} = 1·0$.

Vorkommen. Die wichtigsten Manganminerale sind:

¹⁾ Ch. Ztg. Rep. 1907, S. 329.

Pyrolusit (Braunstein) (MnO_2), rhombisch. Polianit (MnO_2), tetragonal kristallisierendes Mangandioxyd, isomorph dem Zinnstein und dem Rutil. — Braunit (Mn_2O_3), tetragonal. — Marcelin¹⁾

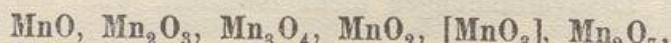


— Manganit $Mn-OH$, rhombisch, isomorph dem Goethit und Diaspor. — Hausmannit (Mn_3O_4), tetragonal. — Manganaspat ($MnCO_3$), hexagonal, isomorph dem Calcit etc.

Das Mangan ist ein steter Begleiter des Eisens; wir finden es daher in verschiedenen Mengen in fast allen Eisenerzen.

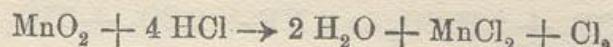
Es ist ein grauweißes Metall, das sich an feuchter Luft oxydiert und von verdünnten Säuren, sogar von der Essigsäure angegriffen wird, entsprechend dem sehr unedeln Charakter des Metalls.

Das Mangan bildet folgende Oxyde:



von denen das MnO basische Eigenschaften besitzt.

MnO löst sich in Salzsäure zu farblosem Manganochlorid, $MnCl_2$. Die übrigen Oxyde des Mangans geben mit starker Salzsäure unbeständige grünbraune Lösungen, aus welchen beim Erwärmen so lange Chlor entwickelt wird, bis das Mangan auf die zweiwertige Stufe reduziert worden ist, z. B.



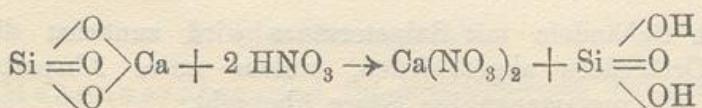
In analoger Weise wird bei der Auflösung von den höheren Manganoxyden in konzentrierter, warmer Schwefelsäure Sauerstoff entwickelt, bis alles Mangan auf die zweiwertige Stufe reduziert, als Manganosulfat vorliegt.

Sehr interessant ist das Verhalten der höheren Oxyde MnO_2 , Mn_2O_3 und Mn_3O_4 zu kochender, verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure. Das MnO_2 wird gar nicht von der verdünnten Säure angegriffen, das Mn_2O_3 gibt die Hälfte seines Mangans an die Säure ab, während die andere Hälfte als braunes

$\begin{matrix} / & \backslash \\ \text{Mangandioxydhydrat} & \text{Mn} = \text{O} \\ & \backslash & / \\ & \text{OH} & \text{OH} \end{matrix}$ ungelöst zurückbleibt. Das $\begin{matrix} / & \backslash \\ \text{Mn}_3\text{O}_4 & \text{OH} \\ & \backslash & / \\ & \text{OH} & \text{OH} \end{matrix}$ endlich gibt an die Säure $\frac{2}{3}$ seines Mangans ab und hinterlässt ebenfalls braunes Mangandioxydhydrat.

Es scheidet sich das $\begin{matrix} / & \backslash \\ \text{Mn} = \text{O} & \text{OH} \\ & \backslash & / \\ & \text{OH} & \text{OH} \end{matrix}$ ganz so ab wie Kieselsäuro aus einem Silikat auf Zusatz einer starken Säure:

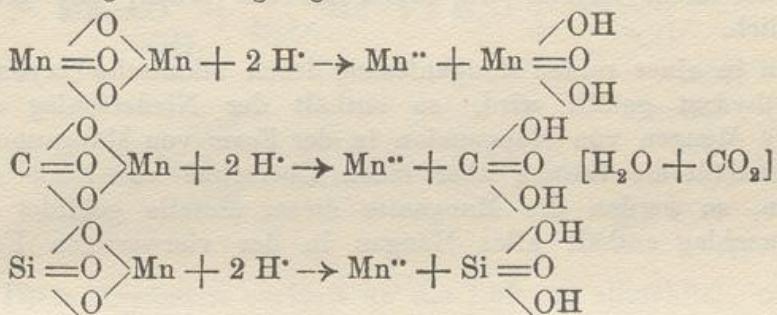
¹⁾ Marcelin ist eine isomorphe Mischung von Braunit und Manganosilikat.



Das Mangandioxydhydrat verhält sich in der Tat in den meisten Fällen genau wie eine Säure; die Oxyde Mn_2O_3 und Mn_3O_4 verhalten sich wie Manganosalze dieser Säure und müssen daher als Manganite aufgefaßt werden.¹⁾

So ist das Mn_2O_3 als Manganomanganit: $\text{Mn} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ = \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{Mn}$ aufzufassen, also von ganz analoger Zusammensetzung wie das Manganokarbonat $\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ = \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{Mn}$ und Manganosilikat (Penwittit) $\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ = \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{Mn} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

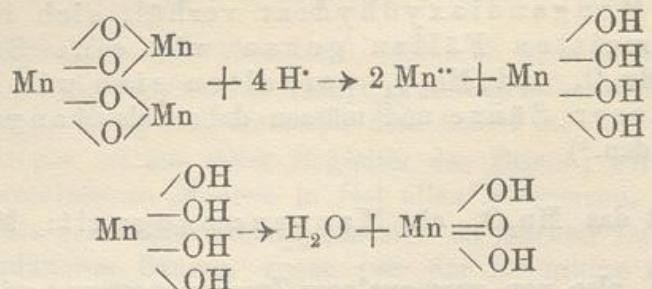
Durch diese Auffassung ist es verständlich, daß Mn_2O_3 an verdünnte Salpetersäure die Hälfte seines Mangans abgibt, unter Abscheidung der manganigen Säure:



Das Mn_3O_4 , welches an Salpetersäure $\frac{2}{3}$ seines Mangans abgibt, muß als Derivat der orthomanganigen Säure $\text{Mn} \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ - \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ aufgefaßt werden: $\text{Mn} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ - \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{Mn}$

¹⁾ MnO_2 und Mn_2O_3 können auch die Rolle von Basenanhydriden spielen, indem sie mit Schwefelsäure Sulfate bilden, z. B. $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ (Ch. Zentralbl. 1905, II, S. 1398). Beide Salze werden durch Wasser zersetzt unter Abscheidung von manganiger Säure und Manganomanganit; ebenso ist ein Kaliummangan- und ein Ammoniummanganalau bekannt.

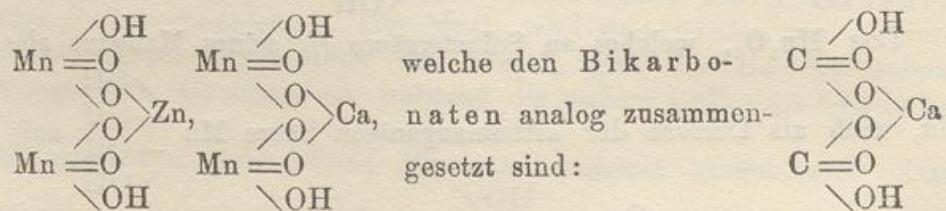
Durch Behandeln mit Salpetersäure wird zunächst die unbeständige Orthosäure abgeschieden, welche unter Abspaltung von Wasser in die metamanganige Säure übergeht:



Das MnO_2 steht zum H_2MnO_3 in demselben Verhältnis, wie CO_2 zu H_2CO_3 , wie SiO_2 zu H_2SiO_3 und wie SnO_2 zu H_2SnO_3 ; es verhält sich also das MnO_2 ganz wie ein Säureanhydrid, ist zudem isomorph dem Zinnstein (SnO_2), kristallisiert als Polianit (MnO_2), wie der Zinnstein, tetragonal.

Bei der Auflösung von MnO_2 in kalter, konzentrierter Salzsäure bildet sich zunächst MnCl_4 , welches entsprechend dem allgemeinen Verhalten von vierwertigen Chloriden, keinen ausgesprochenen Salzcharakter mehr besitzt. In Äther ist das MnCl_4 mit grüner Farbe löslich.

Wenn in einer reinen Manganlösung durch alkalische Oxydation Mangan(4)hydrat gefällt wird, so enthält der Niederschlag stets wechselnde Mengen von Manganionen in der Form von Manganomanganiten. Enthält die Lösung aber einen Überschuß von Zink- oder Calciumion, so werden die Manganite dieser Metalle gebildet und der Niederschlag enthält alles Mangan in der vierwertigen Form, z. B. als:



MnO_3 ist nicht isoliert worden, es sind aber grüne Salze, die Manganate R_2MnO_4 , bekannt, die sich davon ableiten. Das Mn_2O_7 , von welchem sich die Permanganate RMnO_4 ableiten, ist ein ausgesprochenes Säureanhydrid.

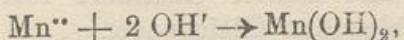
Beim Studium der Manganreaktionen werden wir zunächst die der Manganoverbindungen, dann die der Manganate und Permanganate betrachten.

A. Die Manganosalze.

Die Manganosalze sind im kristallisierten Zustande sowie in Lösungen schwach rosa gefärbt, im wasserfreien Zustande meist weiß; nur das Sulfid ist gefärbt.

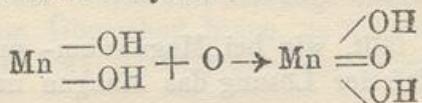
Reaktionen auf nassem Wege.

1. Kali- oder Natronlauge fällt weißes Manganhydroxyd:

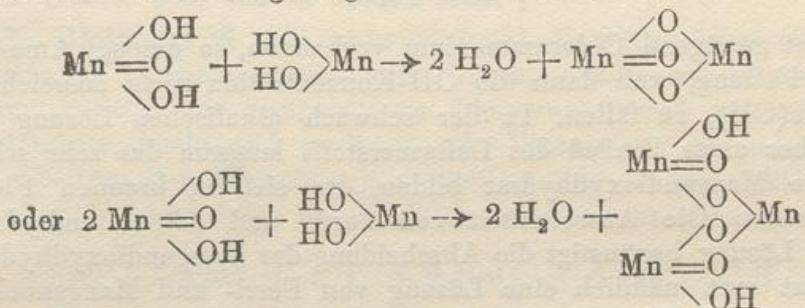


das an der Luft rasch braun wird unter Bildung von Manganmanganiten.

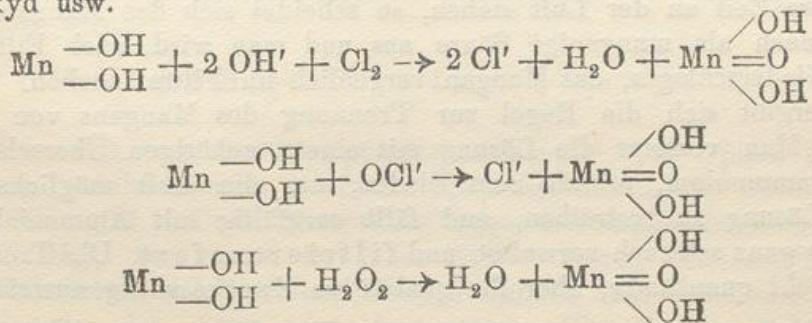
Zunächst wird ein Teil des Manganhydrats durch Luftsauerstoff zu manganiger Säure oxydiert:



welche, da sie mit der Base, Manganhydrat, in Berührung kommt, sofort mit derselben Salzbildung eingeht, unter Erzeugung von Manganiten:



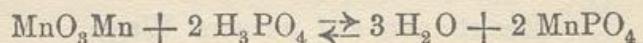
Diese Oxydation verläuft an der Luft nur allmählich, momentan dagegen bei Gegenwart von Chlor, Brom, Hypochloriten, Wasserstoffperoxyd usw.



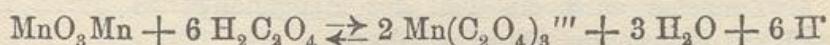
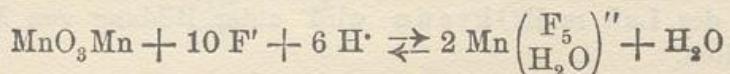
Manganomanganit kann im Sinne von



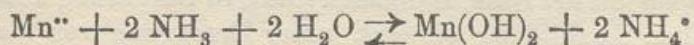
rotes Mangan(3)ion bilden. Der Vorgang wird begünstigt durch solche Anionen, welche zur Bildung komplexer Mangan(3)salze neigen. Besonders leicht löst sich der braune Niederschlag von Manganomanganit beim Erwärmen in starker Phosphorsäure unter Bildung einer violetten Lösung von Manganiphosphat:



In Flüssäure und starker Oxalsäure löst sich der Manganitniederschlag nach folgenden Gleichungen:

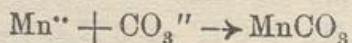


2. Ammoniak fällt, wie bei Magnesium- und Ferrosalzen aus neutraler, ammonsalzfreier Lösung das Mangan nur unvollständig als weißes Hydrat:

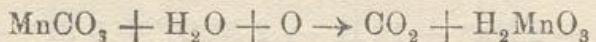


Ist genügend Chlorammonium vorhanden, so erzeugt Ammoniak keine Fällung, weil dann die OH-Konzentration nicht ausreicht, um das $\text{Mn}(\text{OH})_2$ zu fällen. In der schwach alkalischen Lösung kann sich aber unter Einfluß des Luftsauerstoffs langsam das sehr schwerlösliche Mangandioxyhydrat bilden, das sich in braunen Flocken ausscheidet. Die Anwesenheit von Ferri- und Aluminiumhydroxyd in der Lösung begünstigt die Abscheidung des Mangandioxyhydrates. Versetzt man nämlich eine Lösung von Ferri- und Manganochlorid mit genügend Chlorammonium und hierauf mit Ammoniak, so fällt nur das Eisen als rotbraunes Hydroxyd aus, während das Mangan in Lösung bleibt. Läßt man aber die Lösung vor der Filtration längere Zeit an der Luft stehen, so scheidet sich das Mangan nach und nach als manganige Säure aus und man wird, nach Filtration des Niederschlags, das Mangan vergeblich im Filtrat suchen. Hieraus ergibt sich die Regel zur Trennung des Mangans von Eisen etc.: Man versetzt die Lösung mit einem gehörigen Überschuß an Chlorammonium, erhitzt zum Sieden, um die Luft möglichst aus der Lösung zu vertreiben, und fällt sorgfältig mit Ammoniak, bis dieses ganz schwach vorwaltet, und filtriert sofort. Die Trennung ist nicht quantitativ, aber für qualitative Zwecke völlig ausreichend.

3. Alkalikarbonate fallen weißes Manganokarbonat:



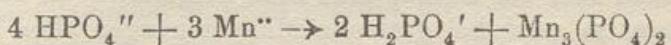
das durch langes Kochen an der Luft zum Teil in manganige Säure übergeht:



4. Ammonkarbonat fällt, auch bei Gegenwart von Ammonsalzen, weißes Karbonat (Unterschied von Magnesium).

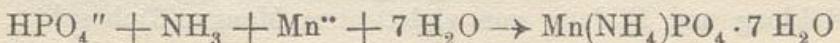
5. Bariumkarbonat erzeugt in der Kälte keine Fällung, wohl aber in der Hitze.

6. Natriumphosphat fällt weißes, tertiäres Manganophosphat:



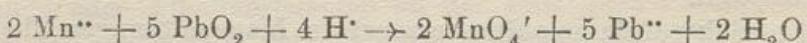
löslich in Mineralsäuren und Essigsäure.

Fügt man zu der siedenden Lösung dieses Niederschlages in Säure Ammoniak im Überschuß hinzu, so scheidet sich Manganammoniumphosphat als blaßrosenrote Schuppen aus:



die in Wasser sehr schwer löslich sind.¹⁾

7. Bleiperoxyd und konzentrierte Salpetersäure (Crum's Reaktion).²⁾ Versetzt man eine Lösung, die nur Spuren von Mangan enthält, mit manganfreiem Bleiperoxyd und konzentrierter Salpetersäure, kocht und verdünnt mit Wasser, so erscheint, nach dem Absitzen des überschüssigen Bleiperoxyds die Flüssigkeit deutlich violettrot infolge der Bildung von Permangansäure:



Diese äußerst empfindliche Reaktion, nach welcher sich noch 0.005 mg Mangan nachweisen lässt, versagt bei Gegenwart von viel Salzsäure oder Chlorverbindungen, weil hierdurch das Permanganation reduziert wird:



Bemerkung. Noch empfindlicher, aber nicht so typisch ist die Färbung, welche Mangan in ammoniakalischer Lösung mit Formoxim. H₂CNOH gibt. Unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes entsteht Mn(ONCH₂)₃ von enorm färbender Kraft. Durch kolorimetrischen Vergleich lassen sich in reinen Manganlösungen noch Bruchteile eines Milligramms im Liter gut bestimmen. Einzelheiten siehe bei C. Brenner, Diss. Zürich (1919).

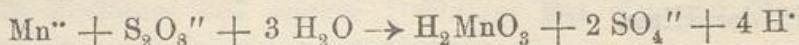
¹⁾ Vgl. C. Brenner, Diss. Zürich 1919.

²⁾ Ann. d. Ch. 198 (1879), S. 362.

8. Natriumwismuthat oxydiert eine verdünnte schwefel- oder salpetersaure Manganosalzlösung schon in der Kälte zu Permanganat:



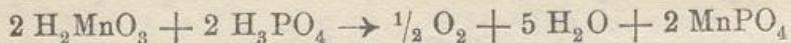
9. Ammoniumpersulfat.¹⁾ Erhitzt man eine schwach schwefel- oder salpetersaure Mangansalzlösung mit Ammoniumpersulfat, so fällt allmählich alles Mangan als manganige Säure aus:



Fügt man aber der Lösung eine Spur Silbernitrat zu und reichlich Schwefelsäure, so wird bei geringen Manganmengen alles Mangan zu Permangansäure oxydiert; die Lösung wird rot:²⁾



Wird diese Oxydation in Gegenwart von starker Phosphorsäure ausgeführt, so löst sich die manganige Säure sofort unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von violettrötem Mangan(3)phosphat:

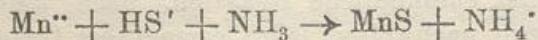


10. Kaliumperjodat in schwach saurer bis neutraler Lösung oxydiert Manganosalze in der Wärme zu Permanganat, die Flüssigkeit wird violettröt:



In alkalischer Lösung entsteht hydratisches Mangandioxyd und Manganojodat.

11. Schwefelammonium erzeugt in Manganlösungen fleischfarbiges, wasserhaltiges Mangansulfid:



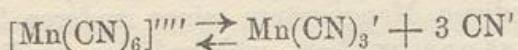
Durch Kochen mit einem großen Überschuß von Ammonsulfid und Ammoniak, bei Abwesenheit von Ammonsalzen, wird es in wasserärmeres grünes Mangansulfid verwandelt.

12. Cyankalium. Fügt man zu einer Manganosalzlösung Cyankalium, so entsteht ein bräunlicher Niederschlag, der sich im Überschuß von Cyankalium mit bräunlicher Farbe löst. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Stehen oder Erwärmen ein voluminöser grüner Niederschlag ab, bestehend aus: $[\text{Mn}(\text{CN})_3]\text{K}$, der sich in noch mehr Cyankalium, unter Bildung von $[\text{Mn}(\text{CN})_6]\text{K}_4$, zu einer gelben Flüssigkeit löst. Dieses Salz ist sehr unbeständig; es kann

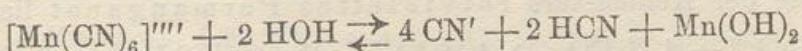
¹⁾ Vgl. M. Marshall, Z. f. anal. Ch. 43 (1904), S. 418 und 655.

²⁾ H. Lührig (Ch. Ztg. 1914, S. 781) benutzt diese Reaktion, um geringe Manganmengen in Quellwässern zu bestimmen. Vgl. auch Ch. Ztg. 1913, S. 357, und Z. f. analyt. Ch. 1914, S. 591.

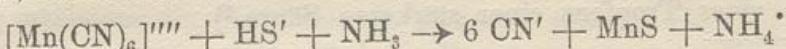
nur bei Gegenwart von viel Cyankalium existieren. Verdünnt man die gelbe Lösung mit Wasser, so scheidet sich das grüne Salz wieder ab:



Erhitzt man aber die verdünnte Lösung zum Sieden, so zerfällt das Kaliummanganocyanid unter Mitwirkung von Wasser vollständig in Cyankalium, Blausäure und weißes Manganhydroxyd, das sich abscheidet:



Das Kaliummanganocyanid wird bei Gegenwart von viel Cyankalium durch Schwefelammonium nicht gefällt; die verdünnte Lösung dagegen scheidet, namentlich beim Kochen, leicht das Mangan als Sulfid ab:

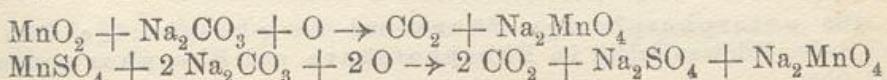


Diese Reaktion bietet ein bequemes Mittel, um Mangan von Nickel zu trennen, indem das Kaliumnickelocyanid beim Kochen der verdünnten Lösung mit Schwefelammonium kein Nickelsulfid abscheidet.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird, bei schwacher Sättigung, in der Oxydationsflamme amethystfarbig, bei starker Sättigung fast braun und kann dann leicht mit der Nickelperle verwechselt werden. In der Reduktionsflamme erhitzt, wird die Manganperle farblos, die Nickelperle grau.

Schmilzt man irgend eine Manganverbindung mit ätzenden Alkalien oder Alkalikarbonaten an der Luft (auf Platinblech) oder besser bei Gegenwart von Sauerstoff abgebenden Substanzen, wie Kaliumnitrat, Kaliumchlorat usw., so entsteht eine grüne Schmelze indem das Mangan zu Mangansäure oder vielmehr zu Alkali manganat oxydiert wird, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich ist



Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich, indem Bruchteile eines Milligramms einer Manganverbindung leicht die grüne Schmelze geben.

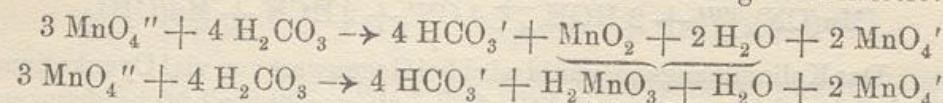
Durch Glühen an der Luft gehen sämtliche Manganoxyde in Mn_3O_4 über.

B. Mangansäure und Permangansäure.

Die freie Mangansäure ist nicht in reinem Zustand erhalten worden. Sucht man sie aus der grünen Schmelze des Alkalimanganats

durch Zusatz einer Säure in Freiheit zu setzen, so erhält man stets Permangansäure und Mangandioxydhydrat, indem ein Teil der unbeständigen Mangansäure einen anderen Teil derselben zu Permangansäure oxydiert, während der oxydierende Teil zu Braunstein (manganiger Säure) reduziert wird.

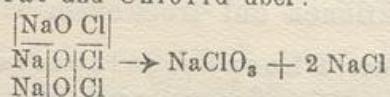
Diese Umwandlung geht so leicht vor sich, daß die grüne Manganatlösung durch bloßes Stehen an der Luft infolge der Einwirkung der Kohlensäure rotviolettes Permanganat liefert:



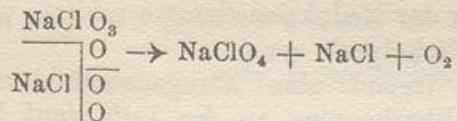
Viel schneller vollzieht sich jedoch die Umwandlung durch Zusatz eines Tropfens einer stärkeren Säure.¹⁾

¹⁾ Die soeben erörterte Erscheinung, daß eine Sauerstoffverbindung in eine sauerstoffreichere und eine sauerstoffärmere zerfällt, daß gleichsam ein Teil der Verbindung auf Kosten des Sauerstoffs des anderen Teiles höher oxydiert wird, ist so häufig, daß wir noch einige typische Fälle an dieser Stelle anführen wollen:

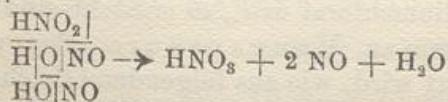
Die Hypochlorite gehen beim Eindampfen der wässerigen Lösung zur Trockene in Chlorat und Chlorid über:



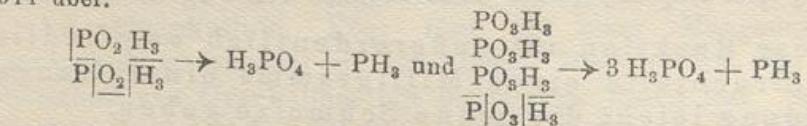
Beim Schmelzen des entstandenen Chlorats erhält man Perchlorat und Chlorid:



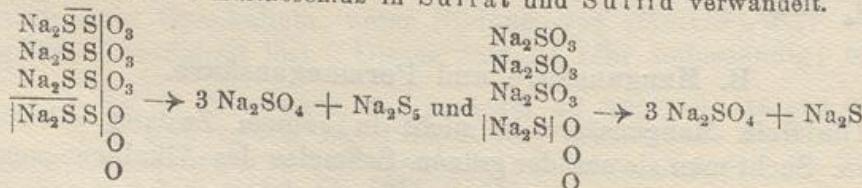
Die salpetrige Säure geht in wässriger Lösung über in Salpetersäure und Stickoxyd:



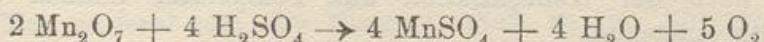
Die unterphosphorige Säure und die phosphorige Säure gehen beim Erhitzen leicht in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff über.



Ebenso werden die Alkalithiosulfate und die Alkalisulfite durch Glühen bei Luftabschluß in Sulfat und Sulfid verwandelt.



Die Permangansäure HMnO_4 , obgleich viel beständiger als die Mangansäure, ist nur in wässriger Lösung bekannt, dagegen ist das Anhydrid (Mn_2O_7) isoliert worden. Fügt man zu einem Permanganat unter Abkühlung konzentrierte Schwefelsäure, so scheiden sich rotbraune ölige Tropfen von Mn_2O_7 aus, die beim Erhitzen (es genügt schon die Reaktionswärme hiezu) explosionsartig unter Feuererscheinung zersetzt werden:



Die Salze der Permangansäure, die Permanganate, sind alle mit rotvioletter Farbe in Wasser löslich und sind sehr energische Oxydationsmittel.

Je nachdem die Oxydation in saurer oder in alkalischer Lösung vorgenommen wird, wird die Permangansäure zu MnO oder MnO_2 reduziert.

Beispiele zur Oxydation in saurer Lösung. In der Einleitung führten wir die Oxydation von Ferrosalzen mittels Kaliumpermanganat an; wir wollen hier noch einige andere wichtige Fälle erwähnen.

Die Wasserstoffverbindungen der negativen Elemente werden fast alle leicht durch Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Chlorwasserstoff in der Wärme, Brom- und Jodwasserstoff schon in der Kälte:

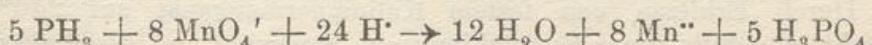


Ganz analog wird Brom- und Jodwasserstoff in saurer Lösung in der Kälte oxydiert.

Schwefelwasserstoff wird in der Kälte unter Abscheidung von Schwefel oxydiert:

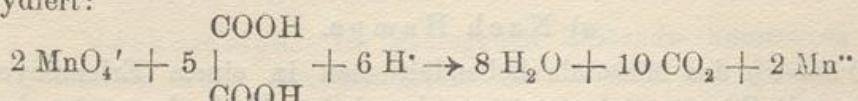


Die Wasserstoffverbindungen des Phosphors, ArSENS und Antimons werden zu den entsprechenden Säuren oxydiert, z. B.:



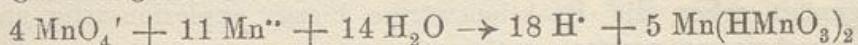
Die schweflige Säure entfärbt saure Permanganatlösung, indem Schwefel- und Dithionsäure je nach den Versuchsbedingungen in wechselnden Mengen entstehen. In der Kälte bildet sich mehr Dithionat, in der Wärme mehr Sulfat.

Oxalsäure wird in der Wärme vollständig zu Kohlensäure oxydiert:



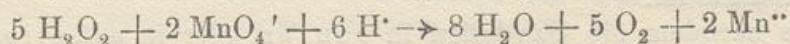
Auch von Weinsäure, Zitronensäure und vielen anderen organischen Säuren wird Permangansäure leicht reduziert.

Bei allen oben erwähnten Reaktionen muß ein großer Überschüß an Säure vorhanden sein, sonst trübt sich die Lösung, indem braunes Manganomanganit entsteht:

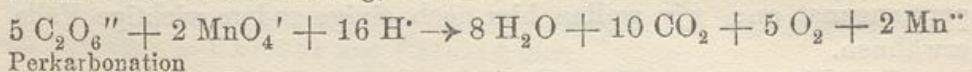


Je nach der Konzentration und Temperatur können andere Manganite entstehen.

Wasserstoffsuperoxyd wird von Permangansäure in der Weise oxydiert, daß der Wasserstoff des Superoxyds zu Wasser verbrennt, während der Sauerstoff gasförmig entweicht:



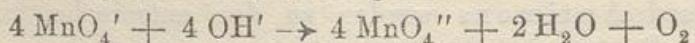
Alkali- und Erdalkalisuperoxyde sowie die Salze der Perkohlensäure reagieren in saurer Lösung mit Permanganat wie freies Wasserstoffsuperoxyd, sie reduzieren Permanganat sofort unter Sauerstoffentwicklung, z. B.:



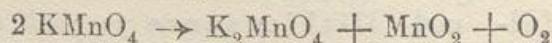
Die der Perkohlensäure analoge Perschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ entfärbt Permanganatlösungen nicht.

Oxydationen in alkalischer Lösung.

Viele organische Substanzen werden durch Permanganate, unter Abscheidung von Braunstein, höher oxydiert. So wird Ameisensäure zu Kohlensäure, Äthylalkohol zu Aldehyd und Essigsäure, Zellulose (Papier) hauptsächlich zu Oxalsäure oxydiert etc., weshalb man eine Lösung von Kaliumpermanganat nicht durch Papier filtrieren darf. Durch Kochen einer konzentrierten Lösung von Kaliumpermanganat mit konzentrierter Kalilauge findet unter Entwicklung von Sauerstoff eine Rückbildung von Manganat statt; die Lösung färbt sich daher grün:



Durch Erhitzen von festem Kaliumpermanganat auf 240°C entsteht, ebenfalls unter Entwicklung von Sauerstoff und Abscheidung von Braunstein, Kalummanganat:

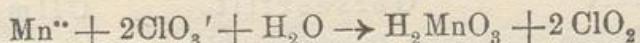


Nachweis von Spuren von Mangan in metallischem Eisen, Nickel und Kobalt.

a) Nach Hämpe.

0·5—1 g des Materials behandelt man in einem Erlenmeyer-Kolben mit 70 ccm Salpetersäure ($d = 1\cdot2$). Nach der ersten hef-

tigen Reaktion erhitzt man zum Sieden und erhält so lange bei dieser Temperatur, bis sich keine braunen Dämpfe mehr entwickeln, dann, ohne das Sieden zu unterbrechen, setzt man 12 g Kaliumchlorat hinzu und kocht weiter, bis nur noch 5—10 ccm Flüssigkeit vorhanden sind. Durch diese Behandlung ist alles Mangan als feines braunes Pulver, als manganige Säure, abgeschieden.



Man entfernt nun die Flamme, gießt zu der übriggebliebenen Flüssigkeit 200 ccm Wasser, filtriert und wäscht mit kaltem Wasser vollständig aus. Das Filter wird, wenn nur wenig H_2MnO_3 vorhanden ist, eingäschert, die Asche mit einigen Tropfen Schwefelsäure und H_2O_2 erwärmt und die Lösung mittels PbO_2 oder Ammoniumpersulfat in Permangansäure übergeführt (vgl. S. 161).

b) Nach G. v. Knorre.

0·5—1 g des Materials löst man im Becherglas in 60 ccm Schwefelsäure (1 : 10) auf, filtriert vom ausgeschiedenen Kohlenstoff etc., versetzt das Filtrat mit ca. 9 g Ammoniumpersulfat und 250 ccm Wasser und erhitzt 15 Minuten lang zum Sieden. Durch diese Operation wird alles Mangan in unlösliche manganige Säure verwandelt, die durch ein kleines Filter filtriert und wie oben weiter behandelt wird.

Bemerkung. Zur Prüfung von Eisen und Nickel auf Mangan leistet die Knorresche Methode vorzügliche Dienste, nicht aber zur Prüfung von Kobalt auf Mangan, denn in diesem Falle wird, bei Anwesenheit von sehr geringen Mengen von Mangan, gar keine manganige Säure ausgeschieden; alles Mangan wird glatt zu Permangansäure oxydiert. Bei größeren Manganmengen scheidet sich ein Teil des Mangans als manganige Säure ab, während ein großer Teil zu Permangansäure oxydiert wird, so daß die Lösung sich intensiver rot färbt, bei kleinen Manganmengen aber ist das wegen der rötlichen Färbung des Kobaltsalzes nicht zu beobachten. Es scheint, als wirke hier das Kobalt katalytisch ähnlich wie Silber (vgl. S. 162, 9).

Die Methode von Hampe läßt sich in allen Fällen mit Sicherheit anwenden.

Nickel Ni. At.-Gew. = 58·69.

Ordnungszahl 28; Dichte 8·8; Atomvolumen 6·7; Schmelzpunkt 1452°C ; Wertigkeit 2, (3) und 4; $E_h\text{Ni}/\text{Ni}^{\text{II}} = -0·22$.

Vorkommen. Im gediegenen Zustande kommt es nur in Meteoriten vor. Am häufigsten findet sich das Nickel in Ver-