

Fällung einer Uranylнитratlösung durch Natronlauge als gelbes Kristallpulver erhalten wird und den Farbstoff Urangelb darstellt, der zur Herstellung gelber Gläser mit grünem Reflex dient. Die Uransäure löst sich auch in Säuren und bildet dann Salze, in denen das Uran dem positiven Bestandteile angehört, das Uran vermag also im sechswertigen Zustande sowohl säure- wie basenbildend aufzutreten. Seine Salze mit Säuren leiten sich aber nicht von dem sechswertigen Kation U^{VI} ab, sondern von dem zweiwertigen Kation UO_2^{2+} . So ist die Zusammensetzung des Sulfats UO_2SO_4 , die des Nitrats $UO_2(NO_3)_2$. Das zweiwertige Radikal UO_2 führt den Namen Uranyl, man nennt daher die Verbindung $UO_2(NO_3)_2$ Uranylнитrat, UO_2SO_4 Uranylsulfat usw. Die Uranylsalze sind gelb und zeigen grüne Fluoreszenz. Das Nitrat, $UO_2(NO_3)_2$, wird durch Behandlung des Uranpecherzes mit Salpetersäure gewonnen, es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther und findet Verwendung zur maßanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure, die es aus ihren Lösungen als in Säuren unlösliches Uranylphosphat fällt:



Ebenso wird Arsensäure gefällt. Eine sehr empfindliche Reaktion geben die Uranylsalze mit Kaliumferrocyanid, das aus ihren Lösungen einen rotbraunen Niederschlag von Uranylferrocyanid fällt:



Durch Glühen des Uranylнитrats gewinnt man das Urantrioxyd, UO_3 . Beim Erhitzen des Trioxyds an der Luft verliert es Sauerstoff und geht in grünschwarzes Uranoxyduloxyd, U_2O_5 , über. Wird das Trioxyd im Wasserstoffstrome geglüht, so wird es zu Urandioxyd oder Uranoxydul, UO_2 , reduziert. Das Uranoxydul ist ein rotbraunes Pulver, das sich in Säuren zu grünen unbeständigen Salzen mit dem vierwertigen Kation U^{IV} löst, die sich an der Luft durch Sauerstoffnahme schnell oxydieren. Bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Uranylsalze entsteht das gelblichweiße Tetroxyd $UO_4 \cdot 2H_2O$.

Mit Chlor bildet das Uran die drei Verbindungen UCl_3 , UCl_4 und UCl_5 . Das Pentachlorid entsteht beim Glühen von Uran im Chlorstrome, es zerfällt leicht in Chlor und Tetrachlorid, das durch Reduktion im Wasserstoffstrome in Trichlorid übergeht. Das Tetrachlorid ist die beständigste der Chlorverbindungen, es bildet dunkelgrüne Kristalle. Beim Auflösen von Urantrioxyd in Salzsäure entsteht Uranylchlorid, UO_2Cl_2 , das gelbe Kristalle bildet.

Die Uranverbindungen sind giftig, sie wirken verändernd auf die Nieren und erzeugen die Erscheinung der Zuckerkrankheit.

Mangan, Mn.

Atomgewicht 54,93.

Manganverbindungen sind in der Natur sehr verbreitet. In größeren Mengen kommt namentlich der Braunstein oder Pyrolusit, MnO_2 , vor, hauptsächlich im Harz und Thüringen, ferner in Frankreich und Spanien. Andere Vorkommensarten sind der Hausmannit, Mn_3O_4 , der Braunit, Mn_2O_3 , und der Manganspat, $MnCO_3$, der dem Eisenspat isomorph ist, mit dem er auch häufig zusammen vorkommt. Geringe Mengen von Manganverbindungen sind in vielen Mineralwässern enthalten, auch in der Ackererde finden sich stets Manganoxyde, Spuren von Mangan sind daher auch in der Pflanzenasche enthalten, doch ist es für das Leben der Pflanzen ohne Bedeutung.

Metallisches Mangan wird nach dem GOLDSCHMIDT'schen Verfahren durch Reduktion des Oxyduloxyds, Mn_2O_4 , durch Aluminium gewonnen (S. 379). In größeren Mengen bildet es sich, legiert mit Eisen, durch den Hochofenprozeß bei der Verhüttung manganreicher Eisenerze. Es ist von eisengrauer Farbe mit rötlichem Schimmer, sehr hart und spröde, nicht magnetisch, besitzt das spezifische Gewicht 7,2—8 und schmilzt bei etwa 1300°. Es oxydiert sich leicht und läuft daher an der Luft an, auch von Wasser wird es, namentlich beim Erwärmen, schnell angegriffen, von verdünnten Säuren wird

es gelöst. Das Mangan findet Verwendung zur Herstellung von Legierungen, namentlich mit Eisen (Ferromangan und Manganstahl), das dadurch technisch wertvolle Eigenschaften gewinnt, und mit Kupfer (Manganbronze).

Verbindungen des Mangans.

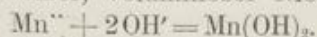
Das Mangan zeigt in seinen Verbindungen eine sehr wechselnde Wertigkeit. Gegenüber dem Sauerstoff tritt es 2-, 3-, 4-, 6- und 7-wertig auf, entsprechend den Oxyden MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 und Mn_2O_7 , zu denen noch ein sechstes Oxyd tritt, Mn_3O_4 , das als Oxyduloxyd, $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$, aufgefaßt werden kann. Charakteristisch für Mangan ist die Leichtigkeit, mit der die verschiedenen Oxydationsstufen ineinander übergehen, die niederen Stufen lassen sich leicht oxydieren, die höheren reduzieren. In den beiden niedrigsten Oxyden ist das Mangan basenbildend, in den höheren säurebildend, es zeigt hierin Ähnlichkeit mit dem Chrom. Im periodischen System gehört das Mangan der Reihe des Chlors an, mit dem es darin übereinstimmt, daß es in der höchsten Oxydationsstufe gegen Sauerstoff siebenwertig ist, auch sind die Salze der Übermangansäure, HMnO_4 , mit denen der Überchlorsäure, HClO_4 , isomorph. Die Verbindungen des zweiwertigen Mangans heißen Manganoverbindungen, die des dreiwertigen Manganverbindungen, vom sechswertigen Mangan leitet sich die Mangansäure, H_2MnO_4 , ab, deren Salze Manganate genannt werden, vom siebenwertigen Mangan die Übermangansäure, HMnO_4 , deren Salze Permanganate heißen. Das Mangan bildet demnach Manganionen, Mn^{2+} , Manganijonen, Mn^{3+} , Manganatjonen, MnO_4^{2-} , und Permanganatjonen, MnO_4^- . Beim Mangan zeigt sich sehr deutlich die Abnahme der basischen Eigenschaften mit zunehmender Wertigkeit. Während das zweiwertige Mangan mit Säuren beständige Salze bildet, sind die des dreiwertigen schon unbeständig und werden durch Wasser gespalten, das vierwertige Mangan besitzt schon schwach saure Eigenschaften, die bei den höheren Wertigkeitsstufen sehr deutlich ausgeprägt sind.

Manganoverbindungen.

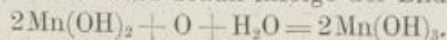
Die Manganoverbindungen zeigen in ihren Lösungen schwach rötliche Farbe.

Manganchlorür, MnCl_2 , ist die einzige beständige Chlorverbindung des Mangans. Sie entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure (S. 80). Aus der Lösung scheidet es sich in rötlichen, zerfließlichen Kristallen der Zusammensetzung $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aus.

Manganooxyd oder Manganoxydul, MnO , wird durch Erhitzen des Karbonats, MnCO_3 , bei Luftabschluß als grünliches Pulver erhalten. Beim Erhitzen an der Luft nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in Manganoxyduloxyd. Das Manganhydroxyd oder Manganhydroxydul, Mn(OH)_2 , wird aus den Lösungen der Manganosalze durch Alkalilauge als weißer, voluminöser Niederschlag gefällt:



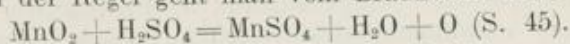
An der Luft färbt es sich bald braun infolge der Bildung von Manganhydroxyd:



Manganosulfid, MnS , findet sich in der Natur in schwarzen

Würfeln als Manganblende. Aus der Lösung eines Manganosalzes wird durch Ammoniumsulfid ein rötlicher (fleischfarbener) Niederschlag gefällt, der in Säuren löslich ist und ein Hydrat des Mangansulfids darstellt. Im Laufe einiger Tage wird der Niederschlag grün, indem er in wasserfreies Sulfid übergeht.

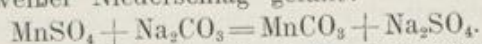
Manganosulfat, $MnSO_4$, meistens Mangansulfat genannt, entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Oxyde des Mangans. In der Regel geht man vom Braunstein aus:



Das Sulfat besitzt, je nach der Temperatur, bei der es sich aus der Lösung ausscheidet, verschiedenen Kristallwassergehalt, unterhalb 6° kristallisiert das Salz $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, das dem Eisenvitriol isomorph ist, zwischen 6° und 20° kristallisiert die dem Kupfersulfat isomorphe Verbindung $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, zwischen 20° und 30° erhält man das Salz $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, das das gewöhnliche blaßrote Manganum sulfuricum des Handels darstellt. Es löst sich in 0,8 T. Wasser, die Lösung reagiert neutral.

Darstellung und Prüfung. Das Manganum sulfuricum hat eine beschränkte arzneiliche Anwendung zur Unterstützung der Eisenpräparate gefunden. Zu seiner Darstellung rührt man Braunstein mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem Brei an und erhitzt im hessischen Tiegel zum schwachen Glühen. Die nach dem Erkalten gepulverte Masse wird mit heißem Wasser ausgelaugt, und, falls sie eisenhaltig ist (Prüfung einiger Tropfen mit Kaliumrhodanidlösung), mit Mangankarbonat versetzt, wodurch das Eisen als Karbonat gefällt wird. Die filtrierte Lösung wird eingedampft und bei $20-30^\circ$ der Kristallisation überlassen. Die Prüfung erstreckt sich auf fremde Metalle, besonders auf Kupfer, Eisen, Zink. 1 g des Salzes soll beim Glühen 0,665—0,678 g Rückstand hinterlassen, der aus $MnSO_4$ besteht. Die Formel $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ verlangt einen Rückstand von 66,5%.

Mangankarbonat, $MnCO_3$, kommt als Manganspat in der Natur vor. Aus der Lösung der Manganosalze wird es durch ein lösliches Karbonat als weißer Niederschlag gefällt:



An der Luft färbt es sich infolge Oxydation bald bräunlich, in Wasser ist es unlöslich, löst sich aber in kohlensäurehaltigem Wasser. Beim Glühen geht es in Mn_3O_4 , beim Glühen unter Luftabschluß in MnO über.

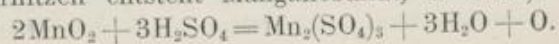
Manganverbindungen.

Die dreiwertigen Manganijonen Mn^{+++} sind sehr unbeständig, die Manganisalze werden durch Wasser vollständig hydrolytisch gespalten.

Manganioxyd, Mn_2O_3 , entsteht beim Erhitzen aller andern Oxyde des Mangans im Sauerstoffstrom und kommt in braunschwarzen Massen als das Mineral Braunit in der Natur vor. Das Manganiohydroxyd, $Mn(OH)_3$, fällt aus einer Lösung von Manganhydroxyd in Ammoniak infolge Oxydation durch den Luftsauerstoff allmählich als braunschwarzer Niederschlag aus.

Das Manganoxyduloxyd oder Manganomanganioxyd, $Mn_3O_4 = MnO \cdot Mn_2O_3$, ist das Mineral Hausmannit. Es entsteht beim Glühen der andern Manganoxyde an der Luft.

Mangansulfat, $Mn_2(SO_4)_3$, entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Braunstein bei nicht zu hoher Temperatur (bei stärkerem Erhitzen entsteht Manganosulfat, s. oben):

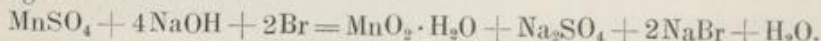


Es ist ein dunkelgrünes unlösliches Salz, das durch Wasser in Manganhydroxyd und Schwefelsäure zerlegt wird. Ebenfalls wenig beständig sind seine den Alaunen entsprechenden Verbindungen mit den Alkalisulfaten, z. B. $\text{KMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Manganalaun.

Mangandioxyd, MnO_2 .

Das vierwertige Mangan bildet nur eine wichtige Verbindung, das Mangandioxyd oder Mangansuperoxyd, Manganum hyperoxydatum, das in schwarzen, kristallinischen, metallglänzenden Massen als Braunstein oder Pyrolusit das bekannteste Manganerz darstellt. Gepulvert ist es bräunlich schwarz und gibt auf Papier einen grauschwarzen Strich. Es kann auf künstlichem Wege durch Oxydation der niederen Oxyde, z. B. durch Erhitzen mit Kaliumchlorat erhalten werden. Das Mangandioxyd hat die Eigenschaften eines Superoxyds, es entwickelt daher beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor, mit konzentrierter Schwefelsäure Sauerstoff, während es gleichzeitig zu den entsprechenden Manganverbindungen reduziert wird. In kalter konzentrierter Salzsäure löst es sich ohne Chlorentwicklung, die Lösung enthält Mangantetrachlorid, MnCl_4 , das erst beim Erwärmen in Manganchlorür und Chlor zerfällt. Verdünnte Schwefelsäure löst das Mangandioxyd nur bei Gegenwart leicht oxydierbarer Substanzen, wie Ferrosulfat oder Oxalsäure, die den freiwerdenden Sauerstoff sofort aufnehmen können (S. 125). Für sich erhitzt, gibt der Braunstein Sauerstoff ab und geht in Manganoxyduloxyd über. Er bildet das Ausgangsmaterial zur Darstellung aller andern Manganverbindungen, dient zur Entwicklung von Chlor und Sauerstoff, zur Erzielung brauner Farben in der Töpferei, ferner zum Färben von Glas und Porzellan und zur Entfärbung des durch Eisenoxydulverbindungen grün gefärbten Glases (S. 326).

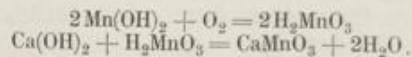
Mangansuperoxydhydrate verschiedener Zusammensetzung entstehen als schwarze in Wasser unlösliche Niederschläge bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Manganverbindungen in alkalischer Lösung, z. B. bei der Einwirkung von Brom und Natronlauge auf Manganosulfat:



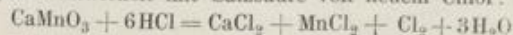
Das Mangandioxyd kann als das Anhydrid einer Säure H_2MnO_3 , manganige Säure, betrachtet werden. Das Calciumsalz dieser Säure entsteht bei dem für die Technik wichtigen Weldonprozeß, durch den das bei der Chlordarstellung aus Braunstein und Salzsäure gebildete Manganchlorür wieder nutzbar gemacht wird. Man versetzt die Manganchlorürlösung mit Ätzkalk, wodurch Manganhydroxyd gefällt wird:



Wird durch die Mischung ein Luftstrom geleitet, so wird das Manganhydroxyd zu Mangansuperoxydhydrat oder manganiger Säure oxydiert, die mit dem Ätzkalk Calciummanganit bildet:



Das Calciummanganit entwickelt mit Salzsäure von neuem Chlor:



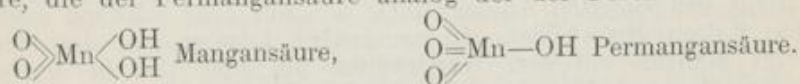
und das hierbei entstehende Manganchlorür kann wiederum in derselben Weise in Calciummanganit übergeführt werden, so daß ein Verlust an Mangan ganz vermieden wird. Durch die elektrolytische Darstellung des Chlors hat das WELDON'SCHE Verfahren sehr an Bedeutung verloren.

Der natürlich vorkommende Braunstein ist keineswegs reines Mangandioxyd, sondern enthält beträchtliche Mengen der niederen Oxyde des Mangans und andere

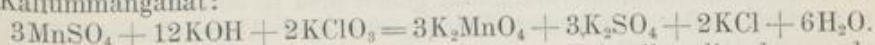
Mineralien. Man bemißt seinen Wert nach der Menge Chlor, die er beim Erwärmen aus Salzsäure entwickelt. Zu diesem Zweck werden 0,2 g fein zerriebener Braunstein mit 15 ccm 25prozentiger Salzsäure erwärmt. Das entweichende Chlor wird in eine Lösung von 3 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser eingeleitet und das ausgeschiedene Jod wird durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Ein Molekel MnO_2 entwickelt zwei Atome Chlor, die zwei Atome Jod in Freiheit setzen. Ein guter Braunstein enthält wenigstens 76 Prozent MnO_2 , was einem Verbrauch von 35 ccm der Thiosulfatlösung entspricht.

Mangansäure und Permangansäure.

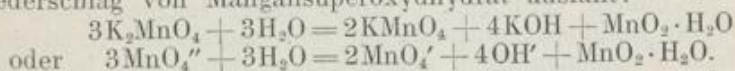
Die beiden Oxyde des sechs- und siebenwertigen Mangans, MnO_2 und Mn_2O_7 , die als Säureanhydride aufzufassen sind, sind sehr unbeständig. Von den Säuren, die sich durch Addition von Wasser von ihnen ableiten: $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{MnO}_4$, Mangansäure, und $\text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HMnO}_4$, Übermangansäure oder Permangansäure, ist die Mangansäure in freiem Zustande gar nicht, die Übermangansäure nur in Lösung bekannt, doch bilden sie praktisch wichtige Salze, die Manganate und Permanganate. Wie aus den Formeln H_2MnO_4 und HMnO_4 hervorgeht, ist das Anion MnO_4 in der Mangansäure zweiwertig, in der Übermangansäure einwertig. Das zweiwertige Manganatjon MnO_4'' ist grün, das einwertige Permanganatjon MnO_4' violett gefärbt. Die Konstitution der Mangansäure ist analog der der Schwefelsäure, die der Permangansäure analog der der Perchlorsäure:



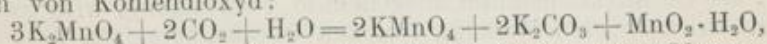
Schmilzt man ein Mangansalz mit Salpeter oder Kaliumchlorat und Kaliumhydroxyd, so erhält man eine grünschwarze Schmelze von Kaliummanganat:



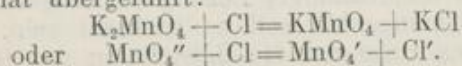
Das Kaliummanganat bildet schwarzgrüne Kristalle, die denen des Kaliumsulfats und -chromats isomorph sind. Auch in der Schwerlöslichkeit des Bariumsalzes stimmt die Mangansäure mit der Schwefelsäure und Chromsäure überein. Die Manganatjonen sind wenig beständig, sie oxydieren sich leicht zu Permanganatjonen, die Lösungen der Manganate werden daher allmählich violett, während ein dunkler Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat ausfällt:



Noch schneller verläuft die Reaktion in saurer Lösung oder bei Einleiten von Kohlendioxyd:



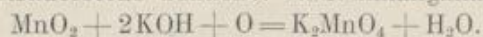
es kann daher aus den Manganaten durch Säuren keine Mangansäure abgeschieden werden, da sie sofort in Permangansäure und Mangansuperoxyd zerfällt. Durch Oxydationsmittel, wie Chlorwasser, wird die Abscheidung des Superoxyds verhindert und das gesamte Manganat in Permanganat übergeführt:



Das Chlor entzieht also dem Manganatjon eine elektrische Ladung, indem es selbst in den Jonenzustand übergeht.

Kaliumpermanganat, KMnO_4 , Kalium permanganicum, wird technisch durch Zusammenschmelzen von Braunstein mit Kalium-

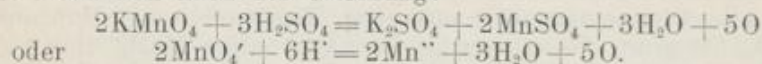
hydroxyd bei Luftzutritt dargestellt, wobei unter dem oxydierenden Einfluß des Luftsauerstoffs zunächst Kaliummanganat entsteht:



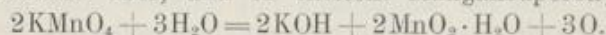
Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und das Kaliummanganat durch Einleiten von Kohlendioxyd oder Chlor in Kaliumpermanganat übergeführt. Wegen des schnellen Übergangs der Lösung des Kaliummanganats aus Grün in Violett wurde die Schmelze aus Braunstein und Ätzkali früher mineralisches Chamäleon genannt, doch versteht man heute unter diesem Namen das Kaliumpermanganat.

Das Kaliumpermanganat bildet schwarzviolette, glänzende Prismen, die sich in 16 T. kaltem und in 3 T. siedendem Wasser mit rotvioletter Farbe lösen. Es ist dem Kaliumperchlorat, KClO_4 , isomorph.

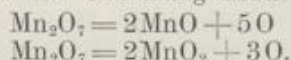
Ebenso leicht wie das Permanganat aus dem Manganat entsteht, läßt es sich auch wieder reduzieren, doch geht die Reduktion dann über das Manganat hinaus bis zu einer Manganoverbindung oder zum Mangansuperoxyd. In schwefelsaurer Lösung vollzieht sich die Reduktion nach der Gleichung:



Das siebenwertige Mangan gibt also fünf Wertigkeiten ab, indem sich an Stelle des violetten Anions MnO_4' das nur sehr schwach rosa gefärbte Kation Mn^{++} bildet. In neutraler Lösung gibt das siebenwertige Mangan nur drei Wertigkeiten ab, geht also in den vierwertigen Zustand über, und es entsteht Mangansuperoxydhydrat:



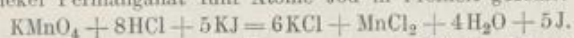
Zwei Molekeln Kaliumpermanganat geben also in saurer Lösung fünf, in neutraler oder alkalischer Lösung nur drei Atome Sauerstoff ab, was sich übersichtlicher ergibt, wenn man den Gleichungen die Formeln des Anhydrids der Übermangansäure zugrunde legt:



Sowohl in saurer, als in alkalischer Lösung tritt aber die Reaktion nur bei Gegenwart oxydierbarer Substanzen ein, die den Sauerstoff chemisch zu binden vermögen. Infolge dieser leichten Sauerstoffabgabe ist das Kaliumpermanganat ein sehr energisches Oxydationsmittel. Beim Zusammenreiben des trocknen Salzes mit leicht verbrennlichen Stoffen kann unter Explosion Entzündung erfolgen. Es findet als Desinfektionsmittel ausgedehnte Verwendung, wird zwar in der bakterientötenden Wirkung von den Quecksilbersalzen weit übertroffen, ist aber ein sehr wirksames Desodorans. Es dient auch infolge seiner stark oxydierenden Wirkung bei manchen Vergiftungen als Gegenmittel, so werden Phosphor zu phosphoriger Säure, Cyankalium zu cyansaurem Kalium, Morphin zu Oxymorphin oxydiert. Es wird in solchen Fällen in 0,1prozentiger Lösung zur Magenausspülung benutzt. Auch bei Schlangenbiß soll es wirksam sein, wenn es in einprozentiger Lösung rings um die Bißstelle in das Gewebe eingespritzt wird. Wegen seiner leichten Reduzierbarkeit dürfen Lösungen des Kaliumpermanganats nicht durch Papier filtriert und nicht in Flaschen mit Korkstöpsel aufbewahrt werden. Auf der Haut und auf

Wäsche verursacht es braune Flecke von Mangandioxyd, die durch schweflige Säure leicht zu entfernen sind: $\text{MnO}_2 + \text{SO}_2 = \text{MnSO}_4$.

Die Prüfung des Kaliumpermanganats erstreckt sich auf Chloride, Sulfate und Nitrate. Hierzu muß das Permanganat erst reduziert werden, man erhitzt daher 0,5 g des Salzes mit 2 ccm Weingeist und 25 ccm Wasser zum Sieden, wobei unter Oxydation des Weingeists Reduktion der Übermangansäure eintritt, und filtriert von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd ab. Das farblose Filtrat wird mit Salpetersäure angesäuert und auf Schwefelsäure und Salzsäure geprüft. Zur Prüfung auf Nitrate wird zu einer Lösung von 0,5 g Kaliumpermanganat in 5 ccm heißem Wasser allmählich Oxalsäure bis zur Entfärbung zugesetzt, die Flüssigkeit wird filtriert und nach dem Versetzen mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure mit Ferrosulfat auf Salpetersäure geprüft. Eine Gehaltsbestimmung des Kaliumpermanganats kann auf jodometrischem Wege erfolgen. Aus einer angesäuerten Kaliumjodidlösung werden durch eine Molekel Permanganat fünf Atome Jod in Freiheit gesetzt:

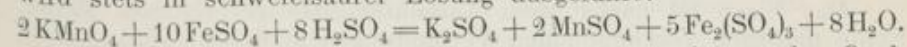


Man löst 0,3 g Kaliumpermanganat in Wasser zu genau 100 ccm, läßt von dieser Lösung 20 ccm zu einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 5 ccm Wasser und 2 ccm Salzsäure fließen, verdünnt auf 100 ccm und bestimmt das ausgeschiedene Jod durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung. Bei reinem Kaliumpermanganat werden hierzu 19 ccm Thiosulfatlösung verbraucht.

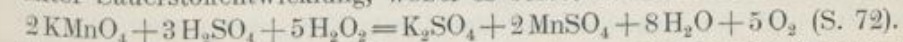
Auch die andern Salze der Permangansäure sind in Wasser leicht löslich. Von ihnen ist das Calciumpermanganat, $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, zur Sterilisation des Trinkwassers empfohlen worden, da es, in geringer Menge zugesetzt, die organische Substanz zerstört, ohne in dem durch Filtration geklärten Wasser einen Fremdstoff zu hinterlassen.

Manganheptoxyd, Mn_2O_7 , das Anhydrid der Übermangansäure, scheidet sich als eine sehr leicht zersetzliche, schwere, leicht flüchtige, grünschwarze Flüssigkeit ab, wenn Kaliumpermanganat unter Kühlung in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen wird. Sie verwandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in einen rötlich violetten Dampf und zersetzt sich beim Erwärmen oder bei der Berührung mit leicht oxydierbaren Substanzen unter Explosion. Am Sonnenlicht zerfällt sie, wobei sich Mangantrioxyd, MnO_2 , das Anhydrid der Mangansäure, als eine dunkelrote, schon bei 50° siedende Flüssigkeit bilden soll.

Oxydimetrie. Die starke Oxydationswirkung des Kaliumpermanganats findet Verwendung zur maÑanalytischen Bestimmung leicht oxydierbarer Substanzen. Man benutzt hierzu eine Permanganatlösung von bekanntem Gehalt, von der man aus einer Bürette so lange zur Lösung der Substanz, deren Menge bestimmt werden soll, zufließen läßt, als noch Entfärbung der violetten Permanganatlösung eintritt. Ist alle Substanz oxydiert, so bleibt das Permanganat unverändert und der geringste Überschuß ruft eine deutliche Rosafärbung hervor. Die Oxydimetrie findet besonders Anwendung zur Bestimmung von Ferrosalzen, die hierbei zu Ferrisalzen oxydiert werden. Die Titration wird stets in schwefelsaurer Lösung ausgeführt:

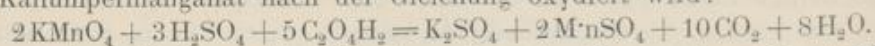


Ferner dient sie zur Bestimmung der salpetrigen Säure, der Oxalsäure usw. Über ihre Verwendung zur Bestimmung der organischen Substanz im Trinkwasser s. S. 66. Auch Wasserstoffperoxyd, obgleich es selbst ein Oxydationsmittel ist, reduziert das Kaliumpermanganat unter Sauerstoffentwicklung, wobei es selbst ebenfalls reduziert wird:



Da auch das destillierte Wasser stets etwas reduzierende Substanz enthält, die auf Kaliumpermanganat einwirkt, so kann man die zur Titration dienende Lösung nicht durch Auflösen einer abgewogenen Menge Kaliumpermanganat herstellen, sondern man löst etwa 1 g in einem Liter Wasser und bestimmt den Gehalt dieser Lösung durch Titration einer genau gewogenen Menge eines Ferrosalzes, wozu sich

Ferroammoniumsulfat am besten eignet, oder von Oxalsäure, die durch Kaliumpermanganat nach der Gleichung oxydiert wird:



Analytisches. Die Phosphorsalz- oder Boraxperle wird durch Spuren von Manganverbindungen in der Oxydationsflamme violettrot gefärbt, in der Reduktionsflamme wird die Perle infolge der Bildung von Manganverbindungen farblos. Schmilzt man eine Manganverbindung mit der dreifachen Menge Kaliumnitrat oder -chlorat, so entsteht eine durch Kaliummanganat dunkelgrün gefärbte Schmelze, die mit Wasser eine grüne Lösung gibt; beim Ansäuern bildet sich violett Perlmanganat (S. 401). Die Entstehung der grünen Schmelze verrät noch die kleinsten Mengen Mangan.

Reaktionen der Manganionen. Die Lösungen der Manganverbindungen sind fast farblos, die festen Salze sind blaßrosa. Natronlauge fällt aus der Lösung weißes Manganhydroxyd, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, das sich infolge der Oxydation zu Manganhydroxyd, $\text{Mn}(\text{OH})_3$, schnell bräunt. Ammoniak fällt nur einen Teil des Mangans als Manganhydroxyd, bei Gegenwart von Ammoniumchlorid findet überhaupt keine Fällung statt. Die Ursache ist die gleiche wie für dieselbe Erscheinung beim Magnesium (S. 338). Bleibt die ammoniakalische Lösung an der Luft stehen, so findet allmählich Oxydation statt und es fallen braune Flocken von Manganhydroxyd. Natriumkarbonat fällt weißes Manganokarbonat, MnCO_3 . Schwefelwasserstoff verursacht in sauren Lösungen keine Fällung, Ammoniumsulfid fällt fleischfarbenes, wasserhaltiges Mangansulfid, MnS , das in Säuren, auch in Essigsäure, leicht löslich ist. Gibt man zur Lösung eines Manganosalzes Bromwasser und Natronlauge, so fällt ein schwarzbrauner Niederschlag von Mangan-superoxydhydrat. Eine sehr empfindliche Reaktion ist die folgende. Man übergießt im Reagensrohr eine Messerspitze Bleisuperoxyd oder Mennige mit mäßig konzentrierter (etwa 12proz.) Salpetersäure, gibt einige Tropfen einer Manganosalzlösung hinzu und kocht, wobei infolge der Bildung von Übermangansäure Violettfärbung stattfindet.

Eisen, Fe.

Atomgewicht 55,85.

Das Eisen ist nächst dem Aluminium das verbreitetste Metall. Seine natürlich vorkommenden Verbindungen sind sehr zahlreich, in großen Massen finden sich besonders die Oxyde und Sulfide. Zur technischen Gewinnung des Eisens dienen der Roteisenstein, Fe_2O_3 , dessen Arten als Hämatit und Eisenglanz unterschieden werden, der Brauneisenstein, der aus wasserhaltigem Eisenoxyd besteht, der Magneteisenstein oder Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4 , der Spateisenstein, FeCO_3 , und der Schwefelkies oder Pyrit, FeS_2 , der vorher zur Erzeugung des Schwefeldioxyds für die Schwefelsäurefabrikation benutzt wird. Auch auf andern Himmelskörpern ist das Eisen durch die Spektralanalyse nachgewiesen worden, und in beträchtlicher Menge, oft bis zu 90%, findet es sich in den aus dem Weltraum auf die Erde gelangenden Meteoriten, die es in gediegenem Zustande enthalten, während es sonst auf der Erde fast nur in Verbindungen vorkommt.