



Oxidationsstufen des Mangans

Carsten Jagusch, WS 99/00; Jaclin Pollmann, WS 12/13

Gliederung

1	Mangan(VII)-Verbindungen	2
2	Mangan(IV)-Verbindungen	2
3	Mangan(II)-Verbindungen.....	4
4	Elementares Mangan	4
5	Mangan(III)-Verbindungen.....	5
6	Mangan(V)-Verbindungen	5
7	Mangan(VI)-Verbindungen	6
8	Überblick über die verschiedenen Oxidationsstufen.....	6
9	Experimente	6
9.1	Blitze unter Wasser [8]	6
9.2	Mineralisches Chamäleon [9]	7

Einstieg 1: Mangan steht in der 7. Gruppe des Periodensystems und tritt in den Oxidationsstufen -III bis +VII auf. Seine wichtigsten Oxidationsstufen sind jedoch +II in Mn^{2+} -Kationen, +IV in MnO_2 und +VII in $KMnO_4$

Die Einführung ins Thema erfolgt durch den Versuch 9.1 Blitze unter Wasser [8]

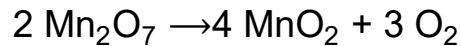
Einstieg 2: Täglich begegnen wir im Alltag fremden Menschen, die von uns mit einem flüchtigen Blick gemustert und intuitiv einer bestimmten Charakter-Gruppe zugeordnet werden. Demnach ist bekanntlich der „erste Eindruck“ entscheidend, ob wir beispielsweise jemanden sympathisch finden, oder eher arrogant. Dass diese ausschließlich objektiv getroffene Kategorisierung oftmals nicht mit dem tatsächlichen Charakter-Eigenschaften eines Mitmenschen übereinstimmen, erkennen wir häufig erst durch ein vertieftes Gespräch, in welchem man den Gegenüber richtig kennenlernen kann. Dies kostet allerdings erheblich Zeit, bis wir jemanden richtig einschätzen können, ihm schließlich vertrauen oder lieber nicht. Daher wäre es doch grandios, wenn man mithilfe eines Schnell-Tests die tatsächlichen Charakter-Eigenschaften einer Person in Kürze sichtbar machen könnte. Eignet sich Mangan als solch ein Charakter-Detektor?

Im weitem wird nun der Versuch 9.2 Mineralisches Chamäleon demonstriert, bei welchem violette Permanganat (+VII) schrittweise zum Mn^{2+} -Kation (+II) reduziert wird und dabei Farb-Wechsel über blau, grün, rot, braun bis schließlich zur schwach rosa/farblosen Endstufe erfolgen. Um eine Komplett-Färbung statt regenbogenartigen Schichten zu erhalten, ist ein Magnetrührer hilfreich. (Es wird jeweils ein Zuhörer auf seine „Charakter-Eigenschaften getestet“, die jeweilige Farbe entspricht seinem Gemüt: z. B.: Grün - steht für Harmonie, Natürlichkeit aber auch für Eifersucht und dämonisches Verhalten).

1 Mangan(VII)-Verbindungen

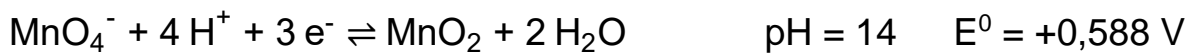
Mn₂O₇: Dimanganheptoxid entsteht als hochexplosives Öl aus Kaliumpermanganat und Schwefelsäure. Strukturell besteht es aus zwei eckenverknüpften-Permanganat-Tetraedern.

Zudem zersetzt es sich oberhalb von 95°C gemäß:



Im Wasser löst es sich unter Bildung der starken, aber unbeständigen Permangansäure HMnO₄. Von Bedeutung sind allerdings die Salze dieser Säure.

KMnO₄: Kaliumpermanganat stellt ein starkes Oxidationsmittel dar, sodass es als Desinfektionsmittel und Algizid in der Lage ist, Trinkwasser aufzubereiten. Gegenüber Chlor hat es zudem den Vorteil, geschmacksneutral zu sein. In Lösung liegt das violette Permanganat-Ion vor, welches ein stark pH-abhängiges Redox-Potenzial besitzt:



In der Analytik verwendet man es für Titrationen („Manganometrie“). Der End-Punkt der Titration im sauren Milieu ist an einer bleibenden Rosa-Färbung zu erkennen (bedingt durch noch vorhandenes MnO₄⁻).

Die kräftige violette Farbe des MnO₄⁻ kommt durch den sogenannten „[Charge-Transfer](#)“ zustande, indem durch Licht-Adsorption ein Elektron vom Ligand (hier O²⁻) zum elektronenarmen Orbital des Metalls (hier Mn⁷⁺) übertragen wird. Dem verbliebenen Licht-Spektrum fehlt anschließend an grünem Licht, sodass die Lösung violett erscheint.

2 Mangan(IV)-Verbindungen

MnO₂: Mangandioxid (Braunstein) stellt die wichtigste und beständigste Mangan(IV)-Verbindung dar. In der Natur kommt er als Pyrolusit vor.



Abb. 1: Pyrolusit [5]

Überwiegend kristallisiert er in der Rutil-Struktur (Abb. 2), kommt daneben aber auch in der Tunnel-Struktur (Abb. 3) vor. In diesen Strukturen sind Mangandioxid-Oktaeder-Stränge mit benachbarten Oktaeder-Strängen über gemeinsame Ecken verknüpft. Da diese Strukturen polymorph sind, variiert die Zusammensetzung.

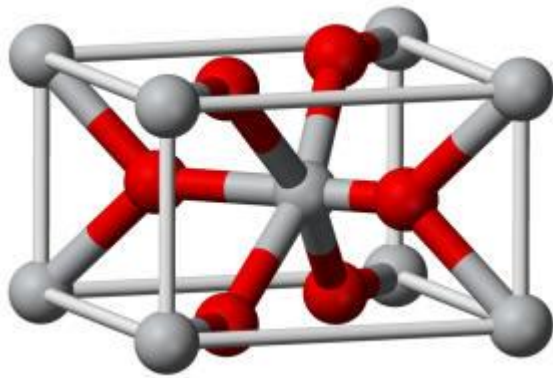


Abb. 2: Rutil-Typ [6]

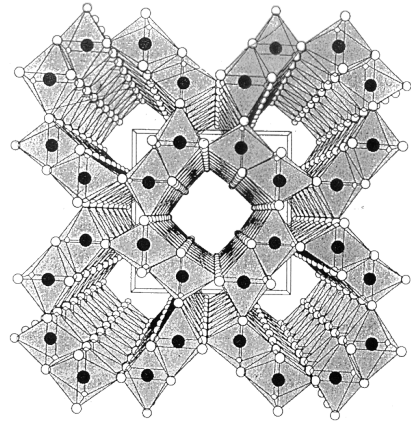


Abb. 3: Tunnel-Struktur [2]

Bei der Reaktion mit Säuren wirkt Braunstein als Oxidationsmittel. Dadurch wird konzentrierte Salzsäure zu gasförmigem Dichlorid oxidiert.

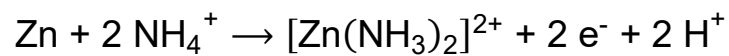


Früher wurde Braunstein als Glasmacher-Seife zum Entfärben von grünem Glas verwendet. Eine weitere wichtige Anwendung findet es in Primär-Batterien („Leclanché-Element“):

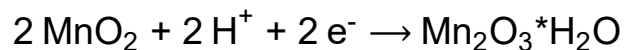


Abb. 4: Primär-Zelle [7]

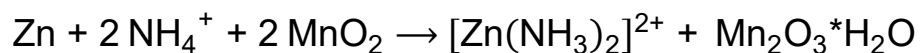
Oxidation (Plus-Pol):



Reduktion (Minus-Pol):



Redox-Reaktion:



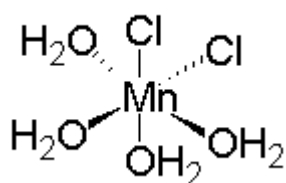
[Hier verbirgt sich das Leclanché-Element zum selber Basteln für den Unterricht.](#)

3 Mangan(II)-Verbindungen

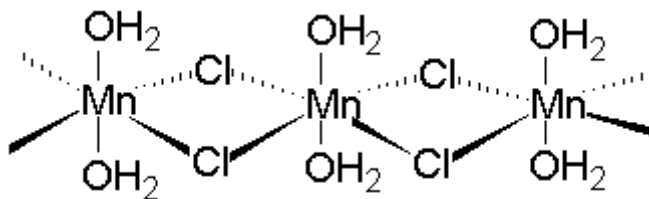
Aufgrund der halbbesetzten d-Schale handelt es sich hier um die stabilste Oxidationsstufe des Mangans. Für Mn(II)-Verbindungen ist die Koordinationszahl 6 und damit die oktaedrische Form typisch.

[Mn(H₂O)₆]²⁺: In neutraler und saurer Lösung liegt das rosafarbene Hexaquamangan(II)-Ion vor. Dieses stellt einen high-spin-Komplex mit 5 ungepaarten Elektronen dar.

MnX₂ (X= F, Cl, Br, I): Alle Mangan(II)-Halogenide sind rosafarbene Feststoffe. MnCl₂ dient zur Herstellung von Mangan-Legierungen und zum Färben von Ziegel-Steinen. Es kristallisiert aus wässriger Lösung als Tetrahydrat aus, und kann zum Dihydrat entwässert werden:



cis-MnCl₂(H₂O)₄-Oktaeder



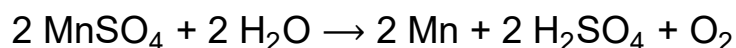
trans-Mn(H₂O)₂Cl₄-Oktaeder

MnS: Bei der Umsetzung von Ammoniumsulfid mit Mn(II)-Salzlösungen fällt Mangan(II)-sulfid als charakteristischer fleischfarbener Niederschlag aus.

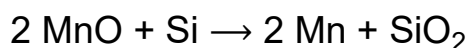
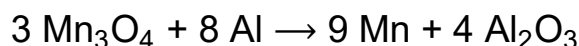
MnSO₄: Mangan(II)-sulfat entsteht beim Abrauchen von Manganoxiden mit Schwefelsäure bis zur beginnenden Rotglut. Es bildet verschiedene Hydrate. Verwendung findet es zur Düngung manganarmer Böden und zur Herstellung von elementarem Mangan durch Elektrolyse.

4 Elementares Mangan

Nach Eisen ist Mangan das häufigste Schwermetall und existiert in 4 verschiedenen Modifikationen. Die bei Raum-Temperatur stabile Form stellt die α -Modifikation dar. Die beste Darstellungsmethode ist die Elektrolyse von MnSO₄-Lösungen:



Darüber hinaus lässt es sich auf alumino- und silicothermischem Weg aus den Oxiden gewinnen:



Eine weitere Möglichkeit Mangan herzustellen, wäre die Gewinnung aus Mangan-Knollen, die man in den Tiefsee-Gräben des Pazifischen Ozeans findet. Dieser Abbau könnte sich lohnen, denn Mangan-Knollen enthalten auch einen großen Anteil an Co, Cu und Ni.



Abb. 5: Mangan-Knollen aus dem Südwestpazifischen Becken in künstlichem Meer-Wasser

95% des Mangans dient der Stahl-Erzeugung. Es ist in fast allen Stählen als Legierungsbestandteil enthalten. Je nach Mangan-Gehalt unterscheidet man Ferromangan (Mn-Fe-Legierung mit mindestens 70% Mangan), Silicomangan (65% Mn, 15% Si), Spiegeleisen (10 - 30% Mn) und Stahleisen (2 - 5%). Als Zusatz zu Stahl erhöht es dessen Härte, so zum Beispiel im Hadfield-Stahl für Bau-Maschinen und Eisenbahn-Weichen.

5 Mangan(III)-Verbindungen

Mangan(III)-oxid (Mn_2O_3) erhält man beim Erhitzen von Braunstein auf $550^\circ C$. Bei noch stärkerem Erhitzen auf über $900^\circ C$ entsteht das rotbraune Mangan(II,III)-oxid ($MnO \cdot Mn_2O_3$), welches in der Natur als Hausmannit vorkommt. Als Hydrat (Manganhydroxidoxid) spielt es als Bestandteil der Maler-Farbe Umbra unter anderem eine Rolle.

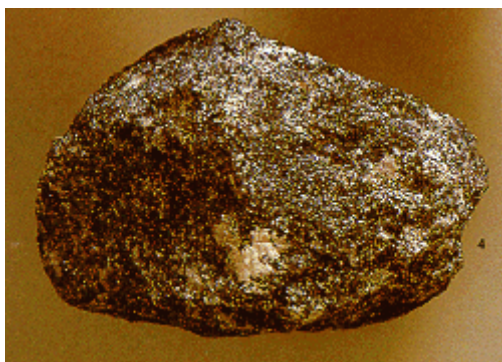


Abb. 6: Hausmannit [5]

MnX_3 (X= F, Cl): Mangantrifluorid kristallisiert aus wässrigen Lösungen in rubinroten Kristallen aus. Das schwarze Mangantrichlorid zerfällt bei Raum-Temperatur sofort zu $MnCl_2$ und Cl_2 .

6 Mangan(V)-Verbindungen

MnO_4^{3-} : Das blaue Hypomanganat-Ion erhält man durch Reduktion von Kaliumpermanganat mit Natriumsulfit in sehr stark basischer Lösung. In Lösung disproportionieren die Hypomanganat-Ionen zu Braunstein und dem grünen Manganat(VI)-Ion:

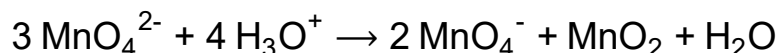


Als Bariumsulfat-Bariumhypomanganat findet es als Manganblau Verwendung in Lacken, Anstrich-Farben und als Zement-Farbe.

7 Mangan(VI)-Verbindungen

BaMnO₄: Bariummanganat wird als ungiftige, grüne Maler-Farbe verwendet.

MnO₄²⁻: Das tiefgrüne Manganat-Ion ist nur in stark alkalischer Lösung beständig, in anderen Lösungen disproportioniert es gemäß:



8 Überblick über die verschiedenen Oxidationsstufen

OZ	KOZ	Geometrie	Wichtige Vertreter	Anwendung
-2	4	quadratisch	[Mn(Phtalocyanin)] ²⁻	
-1	5	trig.-bipy.	HMn(CO) ₅	
0			Mn	Legierungsbestandteil in Stählen
+2	4	quadratisch	[Mn(H ₂ O) ₄] ²⁺	Düngung
+3			MnO(OH)	Bestandteil der Malerfarbe Umbra
+4	6	oktaedrisch	MnO ₂	Trockenbatterien, Glasma-cherseife
+5	4	tetraedrisch	MnO ₄ ³⁻	Lacke, Anstrichfarbe, Ze-mentfarbe
+6	4	tetraedrisch	BaMnO ₄	Grüne Malerfarbe
+7	4	tetredrisch	KMnO ₄	Oxidationsmittel, Wasser-reinigung

9 Experimente

9.1 Blitze unter Wasser [8]

Material:

- Reagenzglas, d= 18 mm
- Stativ, Muffe, Klammer
- Becherglas, 250 mL, hohe Form
- Pasteur-Pipette, Hütchen
- Spatel, b= 4 mm

Chemikalien:

- **Schwefelsäure** (konz.)

w= 96%
CAS-Nr.: 7664-93-9



Gefahr

H290, H314
P280, P301+P330+P331,
P305+P351+P338, P308+P310

- **Leitungswasser**

- **Ethanol** (Spiritus)

CAS-Nr.: 64-17-5



Gefahr

H225, H319
P210, P240, P305+P351+P338,
P403+P233

- **Kaliumpermanganat** (s)

CAS-Nr.: 7722-64-7



Gefahr

H272, H302, H314, H410

Durchführung: Ein Reagenzglas wird an einem Stativ senkrecht eingespannt und bis zur Hälfte in kaltes Leitungswasser getaucht. Das Reagenzglas wird dann 2 cm hoch mit Schwefelsäure befüllt, wobei zu beachten ist, dass die obere Gefäß-Wand nicht mit der Säure in Berührung kommt. Danach überschichtet man vorsichtig mit einer Pipette eine ca. 4 cm hohe Schicht Spiritus auf, wobei man die Pipetten-Mündung nur wenige Millimeter über die Schwefelsäure hält, damit sich die Flüssigkeiten nicht vermischen. Achtung: Bei der Vermischung tritt sonst eine gefährliche Wärme-Entwicklung auf, wodurch die Flüssigkeiten aus dem Reagenzglas geschleudert werden könnten!

Schutzbrille! Nun werden kleine Kaliumpermanganat-Kristalle (ca. 50 mg) in das Reagenzglas geworfen.

Beobachtung: An der Grenz-Fläche zwischen den beiden Flüssigkeiten bilden sich unter Knistern Funken. Es tritt eine grünliche Färbung der Schwefelsäure auf. Das Blitzen dauert etwa eine ¼ Stunde, wobei die Reaktion durch weiteres zugeben von Kaliumpermanganat verlängert werden kann.

Deutung: Die Flüssigkeiten vermischen sich nicht, dass Schwefelsäure eine Dichte von $1,8 \text{ g/cm}^2$ und Spiritus von $0,8 \text{ g/cm}^2$ hat. Die Kaliumpermanganat-Kristalle bilden mit der Schwefelsäure grünliches Dimanganheptoxid Mn_2O_7 , welche zum Teil nach folgender Gleichung zerfällt:





Der aus dem Manganheptoxid frei gesetzte Sauerstoff oxidiert den Spiritus an der Grenzfläche beider Flüssigkeiten unter leichten Feuer-Erscheinungen zu Kohlenstoffdioxid und Wasser. Das Kohlenstoffdioxid sieht man nach jedem Funken in Form von Gas-Bläschen durch den Spiritus aufsteigen, während das beim Zerfall des Heptoxids gleichzeitig entstehende Mangandioxid (Braunstein) an der Grenz-Fläche in Gestalt von braunen Wolken zu erkennen ist.

9.2 Mineralisches Chamäleon [9]

Material:

- Becherglas, 1.000 mL, hohe Form
- 2 Pipetten, 10 mL
- Pipette, 20 mL
- Pipette, 5 mL

Chemikalien:

- **Lösung 1**
Kaliumpermanganat w= 0,3%
CAS-Nr.: 7722-64-7
- **Lösung 2:** Mischung aus Natronlauge und Natriumformiat 1:1
Natronlauge
w= 30%
CAS-Nr.: 1310-73-2
 Gefahr
H290, H314
P280, P308+P310, P303+P361+P353,
P305+P351+P338
- **Lösung 3**
Schwefelsäure
w= 45%
CAS-Nr.: 7664-93-9
 Gefahr
H290, H314
P280, P301+P330+P331,
P305+P351+P338, P308+P310
- **Lösung 4**
Natriumsulfit
w= 1%
CAS-Nr.: 7757-83-7

Durchführung und Beobachtung: 10 mL Lösung 1 werden in das Becherglas gegeben, mit Wasser auffüllen und umrühren. Im Folgenden wird nicht mehr gerührt.

20 mL Lösung 2 zugeben, diese sinkt nach unten, wobei sich die violette Permanganat-Lösung von unten nach oben blau färbt, gefolgt von einer Grün-Färbung.

Nun 10 mL Lösung 3 mit einer Pipette Unterschichten. Die grüne Farbe schlägt im unteren Bereich nach braun um.

Nach Unterschichten mit 5 mL Lösung 4 entfärbt sich die braune Lösung teilweise.

Alle Vorgänge brechen ab, bevor die gesamte Lösung umschlägt, daher stehen am Ende fünf verschiedenfarbige Zonen übereinander.

Erklärung: Das violette Permanganat-Ion ($\text{Mn}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$) wird nach und nach reduziert. Durch die alkalische Formiat-Lösung entsteht vermutlich zunächst blaues Hypomanganat ($\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$), das jedoch nicht stabil ist und durch noch vorhandenes Permanganat zum grünen Manganat ($\text{Mn}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$) oxidiert wird. (Eine Disproportionierung des Hypomanganats ist unwahrscheinlich, da in diesem Fall Braunstein ($\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$) ausfallen würde.) Die schmale blaue Grenz-Schicht entsteht vermutlich als Misch-Farbe von Manganaten in verschiedenen Oxidationsstufen.

Beim Ansäuern erfolgt nun eine Disproportionierung des grünen Manganats(VI) zu violetterm Permanganat und gelbbraunem Manganit ($\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_4^{4-}$). Man beobachtet als Mischfarbe ein rotbraun.

Durch starke Reduktionsmittel, z. B. Sulfit ($\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$), kann Manganit(IV) zum zweiwertigen Mangan-Kation (schwach rosa) reduziert werden.

Zusammenfassung: fehlt.

Abschluss 1: Anhand eines Versuchs - Mineralisches Chamäleon - wurde die Farben-Vielfalt der verschiedenen Oxidationsstufen des Mangans demonstriert. Der Versuch zeigte eindeutig die Überlegenheit des Mangans in punkto Farben-Wechsel gegenüber dem animalischem Chamäleon.

Abschluss 2: Mangan weist eine beeindruckend große Spanne an Oxidationszahlen (-3 bis +7) auf, wobei jene ab +2 jeweils eine charakteristische Färbung besitzen. Zur Charakter-Identifizierung eignet sich Mangan allerdings nicht, da sich die Färbung nur durch die Zugabe von oxidierenden oder reduzierenden Reagenzien entsprechend verändert. Die Farbgebung ist somit völlig unabhängig von dem menschlichen Gemüt und es bleibt uns wohl nichts anderes übrig, als eine Person richtig kennenzulernen, um voreiligen Fehl-Einschätzungen entgegenzuwirken.

Quellen:

1. E. Riedel, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter Verlag, 4. Aufl., Berlin, New York, 1999
2. E. Riedel, Moderne anorganische Chemie, 1. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 1999
3. A. F. Holleman, F. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 1995
4. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemie der Elemente, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990
5. W. Schumann, Der neue BLV Steine- und Mineralienführer, BLV Verlagsgesellschaft, München, Wien, Zürich, 1997
6. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rutile-unit-cell-3D-balls.png>; (Urheber: Ben Mills, Lizenz: Public Domain)
7. <http://www.leifiphysik.de/themenbereiche/elektrische-grundgroessen/ausblick>; (Zugriff am 28.04.2013) (35 weitere Quellen) (Quelle verschollen, 13.11.2020)
8. Versuch 9.1: <http://www.tibicen.de/chemie/blitze.htm>; 13.11.2020
9. Versuch 9.2: <http://www.experimente.axel-schunk.de/edm1198.html>; 13.11.2020