

XIV. MANGANOWCE.

1. M A N G A N, Mn.

A. Stanowisko w układzie. Mangan był jedynym pierwiastkiem metalicznym, należącym do grupy VII-ej układu perjodycznego. Jego analogi: mazur, odpowiadający liczbie porządkowej 43, oraz ren o liczbie porządkowej 75 zostały wykryte dopiero w r. 1925 przez Waltera Noddacka i Idę Tacke-Noddackową. Od chlorowców, występujących przeważnie jako pierwiastki jednowartościowe, mangan różni się przede wszystkim tem, że nigdy nie występuje jako pierwiastek jednowartościowy. Podobieństwo jego do chlorowców przejawia się jedynie w istnieniu siedmiotlenku Mn_2O_7 , analogicznego do tlenków Cl_2O_7 oraz J_2O_7 . Od siedmiotlenku wywodzi się kwas nadmanganowy $HMnO_4$, odpowiednik kwasów nadchlorowego $HClO_4$ oraz nadjodowego HJO_4 , którego sole — nadmanganiany — są izomorficzne z nadchloranami i nadjodanami.

W związkach swych mangan występuje jako pierwiastek 2-, 3-, 6- oraz 7-miowartościowy. Związki 2-wartościowego manganu wykazują duże podobieństwo do związków żelazawych i chromawych, związki manganu 3-wartościowego — do związków żelazowych, chromowych oraz glinowych, wreszcie związki 6-wartościowego manganu, zwłaszcza kwas manganowy H_2MnO_4 i jego sole wykazują duże podobieństwo do kwasu chromowego i siarkowego oraz ich soli, tembardziej, że manganiany są izomorficzne z odpowiedniami chromianami i siarczanami. Zależnie przeto od wartościowości manganu, związki jego wykazują podobieństwo do związków różnych pierwiastków, przede wszystkim żelaza i chromu.

B. Historia. Dwutlenek manganu MnO_2 , występujący jako minerał piroluzyt, znany był już w zamierzchłej starożytności jako środek, służący do odbarwiania szkła. Uważano go jednak powszechnie za rudę żelazną, i dopiero Scheele oraz Bergman wykazali w r. 1774, że jest on tlenkiem nieznanego dotąd metalu, wyodrębnionego przez Gahna dopiero w r. 1807.

C. Występowanie. Mangan należy do pierwiastków dość rozpowszechnionych, skorupa ziemską zawiera bowiem 0,08% Mn.

Główne jego rudy są to tlenki; najważniejszym z nich jest piroluzyt MnO_2 , zwany również braunsztytnym szarym, będący ostatecznym produktem rozkładu innych minerałów manganowych. Poza tym występuje jeszcze hausmanit Mn_3O_4 , zwany braunsztytnym czarnym, dalej manganit $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oraz szpat manganowy MnCO_3 . Rudy te występują w Europie środkowej, w Czechach, Saksonji, Turyngji, Harcu, Westfalji, we Francji, nadto towarzyszą one zazwyczaj rudom żelaza w Stanach Zjednoczonych, Brazylii oraz Japonji. Najbogatsze złoża rud manganowych odkryto w Rosji południowej nad Donem oraz na Kaukazie, gdzie roczna ich produkcja przekracza 600 000 tonn. Poza tym wszystkie gleby zawierają stale drobne ilości związków manganowych, odgrywających ważną rolę katalizatorów, gdyż przyspieszają różne procesy biochemiczne.

D. Otrzymywanie i zastosowania. Chemicznie czysty mangan otrzymuje się metodą aluminotermiczną z hausmanitu Mn_3O_4 . Inne techniczne sposoby otrzymywania manganu metalicznego są analogiczne do sposobów otrzymywania żelaza z rud tlenowych i polegają na redukcji węglem w wielkich piecach. Zresztą czysty mangan nie znalazł dotychczas szerzego zastosowania. Ważne są natomiast pod względem technicznym stopy manganu z żelazem, które odgrywają dużą rolę w fabrykacji niektórych gatunków stali. Dodatek manganu do żelaza w ilości od 6 do 12% podwyższa ciągliwość, twardość oraz wytrzymałość różnych gatunków stali, używanych do wyrobu szyn kolejowych, osi wagonów, walców i t. p. Tłumaczy się to tem, że węglik manganu, Mn_3C , będący związkiem bardzo trwałym, tworzy roztwory stałe z cementytem Fe_3C , dzięki czemu ten ostatni zyskuje również na trwałości. Stopy manganu z żelazem otrzymuje się hutniczo w wielkich piecach, pod postacią t. zw. surowca lustrzanego, zawierającego do 30% Mn, oraz ferro-manganu, zawierającego od 30 do 80% Mn i około 6% C. Stopy te używane są przy otrzymywaniu różnych gatunków stali, jako czynnik redukcyjny oraz nawęglający. Z punktu widzenia fizyko-chemicznego stopy te zasługują na uwagę dlatego, że mangan miesza się z żelazem w stanie stałym w dowolnych stosunkach wagowych, tworząc nieprzerwany szereg roztworów stałych, jak to wynika z załączonego wykresu topliwości mieszanin tych dwóch metali.

Mangan tworzy również z miedzią oraz niklem roztwory stałe w nieograniczonych stosunkach wagowych.

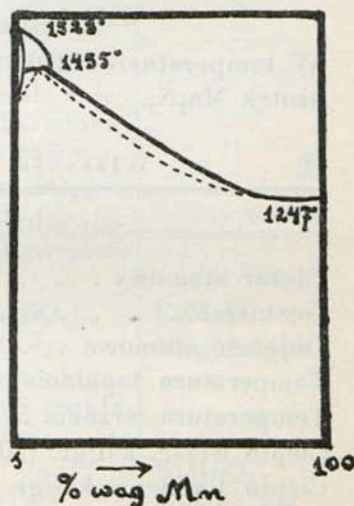
Z potrójnych stopów manganu doniosłość praktyczną posiadają brzozy (stopy Cu, Sn i Mn), zawierające od 1 do 4% Mn, oraz mosiądze (stopy Cu, Zn i Mn), zawierające do 10% Mn, ze względu na ich większą wytrzymałość oraz dużą odporność na działanie wody morskiej. W laboratoriach fizycznych oraz fizyko-chemicznych używa się do wyrobu drutów oporowych stop, zwany manganinem, zawierający 84% Cu, 12% Mn oraz 4% Ni i posiadający bardzo mały współczynnik termiczny przewodnictwa elektrycznego.

E. Własności fizyczne. Czysty mangan, otrzymany sposobem aluminotermicznym, jest białym metalem z odcieniem różowawym, daje się dobrze polerować i wykazuje silny połysk metaliczny. Jest on dość twardy (twardość 5) i tak kruchy, że daje się proskować w stalowych moździerzach. Gęstość jego waha się w granicach od 7,2 — 8,0, temperatura topnienia zaś wynosi 1240°. Czysty mangan nie jest magnetyczny, natomiast jego stopy z Al, Sb, As, Bi oraz Sn, zwane stopami Heuslera, wykazują własności ferromagnetyczne. Heusler przypisuje tę własność związkom intermetalicznym, np. $Al_n(Mn, Cu)_{3n}$.

Aby umożliwić porównanie własności fizycznych manganu i renu podajemy ich cechy charakterystyczne w tablicy 98.

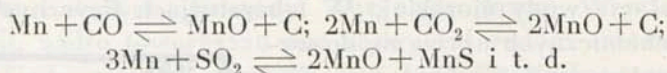
F. Zachowanie się chemiczne. Mangan jest pierwiastkiem najbardziej elektrododatnim spośród metali półszlachetnych, zajmuje on bowiem w szeregu napięciowym stanowisko pomiędzy magnezem a cynkiem. Rozpuszcza się przeto łatwo w kwasach rozcieńczonych, nawet tak słabych jak kwas octowy. Stężony kwas siarkowy działa nań powoli na zimno, stężony kwas azotowy działa natomiast bardzo energicznie.

Czysty mangan, otrzymany sposobem aluminotermicznym, jest odporny na działanie tlenu powietrza oraz wody. Mangan,



Rys. 161.
Wykres temperatur krzepnięcia stopów Mn + Fe.

wydzielony z amalgamatu przez oddestylowanie rtęci w temperaturze możliwie niskiej, jest natomiast bardzo czynny pod względem chemicznym, rozżarza się w zetknięciu z tlenem i rozkłada wodę dość szybko w temperaturze jej wrzenia. W wyższych temperaturach mangan redukuje lotne związki tlenowe metaloidów, odbierając im tlen, jak np.:



W temperaturze 1220° spala się w atmosferze azotu, tworząc azotek Mn_3N_2 .

TABLICA 98.

⊗ Własności fizyczne manganowców.

	Mn	Re
CieŜar atomowy	54,93	186,3
Gęstość	7,3	21,2
Objętość atomowa	7,52	8,79
Temperatura topnienia	1240°	3440°
Temperatura wrzenia	ok. 1900°	—
Ciepło własc. kal/gr. (20-100°).	0,107	0,032
Ciepło topnienia kal/gr.	36,7	—
Przewodnictwo elektryczne $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	—	47,6.10 ⁴ ⊗

W związkach z metaloidami mangan występuje jako pierwiastek 2-, 3-, 6- oraz 7-wartościowy. Jako dwuwartościowy, tworzy trwałe sole manganawe typu MnX_2 , izomorficzne z solami Mg, Ca i Zn. Jony manganawe Mn^{2+} są koloru bladoróżowego. Trójwartościowy mangan tworzy nietrwałe sole manganowe typu MnX_3 , odszczepiające czerwono-brunatne jony manganowe Mn^{3+} , naogół bardzo nietrwałe. Trwalsze są sole podwójne, np. aluny manganowe: $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. 6-wartościowy mangan występuje w manganianach, t.j. zielonych solach kwasu manganowego H_2MnO_4 , izomorficznych z siarczanami. Wreszcie siedmiowartościowy mangan tworzy czerwono-fioletowe nadmanganiany MeMnO_4 , izomorficzne z nadchloranami. Występowanie manganu czterowartościowego jest dotychczas wątpliwe, aczkolwiek przemawiałoby za tem istnienie takich soli podwójnych jak np. $2\text{KF} \cdot \text{MnF}_4$, $2\text{KCl} \cdot \text{MnCl}_4$ oraz dwutlenku MnO_2 .

⊗ Zasadnicze własności chemiczne różnowartościowych związków manganu podajemy w tablicy 99. ⊗

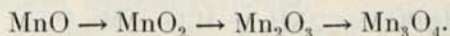
TABLICA 99.

⊗ Wartościowość związków manganu.

Wartościowość	Tlenki	Wodorotlenki	P o c h o d n e	
			Zasadowe	kwasowe
2	MnO zielony proszek	Mn(OH) ₂ biały osad łatwo utleniający się	MnCl ₂ , MnSO ₄ ... trwale sole zabarwione na różowo	—
3	Mn ₂ O ₃ brunatny proszek	Mn(OH) ₃ brunatny osad, utleniający się	Mn ₂ (SO ₄) ₃ sól ulegająca hydrolizie	—
4	MnO ₂ czarny proszek	(H ₂ MnO ₃ , H ₄ MnO ₄) brunatne osady	Mn(SO ₄) ₂ , MnCl ₄ sole ulegające rozkładowi	CaMnO ₃ , Mn ₂ (MnO) ₄
6	(MnO ₃) nietrwały	(H ₂ MnO ₄) nietrwały	—	K ₂ MnO ₄ zielona sól ulegająca hydrolizie
7	Mn ₂ O ₇ zielona ciecz wybuchająca	(HMnO ₄) nietrwały	—	KMnO ₄ sól fioletowa trwała

⊗

G. Związki manganawe. Związki 2-wartościowego manganu są najtrwalsze. Tlenek manganawy MnO występuje w przyrodzie jako minerał zwany manganazytem; krystalizuje w ośmiościanach prawidłowych. W laboratorium otrzymuje się go przez redukcję MnO₂ lub Mn₂O₃ zapomocą wodoru w temperaturze 270°, jako bladzielony proszek. Podczas prażenia na powietrzu ulega on stopniowym przemianom:

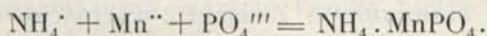


W kwasach rozpuszcza się bardzo łatwo, tworząc sole manganawe. Wywodzi się zeń wodorotlenek manganawy, Mn(OH)₂, który otrzymuje się zazwyczaj przez strącanie roztworów soli

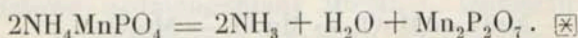
manganawych wodorotlenkiem sodu NaOH. Oprócz tlenku w przyrodzie występuje również *siarczek manganawy*, MnS , zwany błyszczem manganawym. Na drodze mokrej otrzymuje się go przez strącanie roztworów soli manganawych siarczkiem amonowym w postaci osadu koloru cielistego.

Sole manganawe przypominają pod wieloma względami sole dwuwartościowego żelaza, chromu i cyny, są jednak od nich znacznie trwalsze, zwłaszcza sole kwasów silnych: nie utleniają się one bowiem tlenem powietrza w zwykłej temperaturze. Z soli tych zasługuje na wzmiankę *chlorek manganawy*, MnCl_2 . W stanie bezwodnym otrzymuje się go przez działanie chloru na rozdrobniony mangan, lub ogrzewanie węglanu manganowego MnCO_3 w strumieniu chlorowodoru. Z wodnych roztworów wykrystalizowuje zależnie od temperatury z 6-, 4- lub 2-ma cząsteczkami wody. Przemiana chlorku czterowodnego na dwuwodny odbywa się dokładnie w temperaturze $58,089^\circ$, którą Richards przyjmuje za jeden z zasadniczych punktów termometrycznych. Z innych soli manganawych należy jeszcze wymienić *siarczan*, MnSO_4 , tworzący 4 sole uwodnione, zawierające 1, 4, 5, względnie 7 cząsteczek wody krystalizacyjnej. *Azotan* $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ krystalizuje z 3-ma, względnie 6-cioma cząsteczkami wody; wreszcie *węglan*, MnCO_3 występuje w przyrodzie jako t.zw. szpat manganowy, izomorficzny ze szpatem islandzkim czyli kalcytem.

⊗ Mieszanina roztworów fosforanu sodu z chlorkiem amonu strąca z roztworów, zawierających jony Mn^{++} , osad zespolonego *fosforanu amonowo-manganawego*, który krystalizuje w błyszczących płatkach i posiada następujący skład:



Podany wzór wskazuje na analogję pomiędzy fosforanem amonowomanganowym i fosforanem amonowomagnezowym, NH_4MgPO_4 , opisanym na str. 199. Podczas prażenia rozkłada się on, podobnie do soli magnezowej, i zamienia się w *pyrofosforan manganu*:



H. *Związki manganowe* posiadają naogół mniejsze znaczenie ze względu na ich nietrwałość. *Tlenek manganowy*, Mn_2O_3 występuje w przyrodzie jako tetragonalny braunit. W labora-

torjum otrzymuje się go bądź przez redukcję syntetycznego dwutlenku MnO_2 w strumieniu wodoru w temperaturze 183° , bądź też przez prażenie tlenku manganawego MnO i Mn_3O_4 w atmosferze czystego tlenu. Ogrzewany na powietrzu w temperaturze 940° przechodzi on w Mn_3O_4 .

Przez ogrzewanie tlenku manganowego ze stężonym kwasem solnym lub siarkowym otrzymuje się zawsze sole manganawe zamiast manganowych. Rozcieńczony kwas solny i siarkowy działają nań natomiast w ten sposób, że rozpuszczają tylko połowę manganu, podczas gdy reszta pozostaje w osadzie jako

wodorotlenek 4-wartościowego manganu, $\text{O}=\text{Mn}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$, czyli

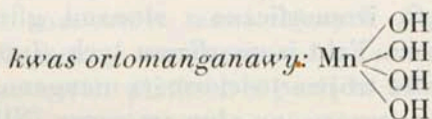
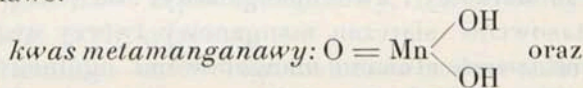
»kwas manganawy«. Wynikałoby stąd, że Mn_2O_3 jest solą obojętną, kwasu manganawego czyli *metamanganinem manganawym* $\text{O}=\text{Mn}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}\text{Mn}$. Z drugiej strony jednak Mn_2O_3 zachowuje się tak, jak tlenek zasadowy; przez rozcieranie bowiem

nazimno ze stężonym H_2SO_4 tworzy ciemnozielony, bardzo higroskopijny *siarczan manganowy*, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, który w zetknięciu z wodą ulega natychmiastowemu rozkładowi hydrolitycznemu na kwas siarkowy i kwas manganawy, $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Z siarczanami potasowców siarczan manganowy tworzy uwodnione sole podwójne, zwane alunami manganowemi, ogólnego wzoru $\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, izomorficzne z alunami glinowemi, żelazowemi i chromowemi. Fakt izomorfizmu tych alunów stanowi najważniejszy dowód trójwartościowości manganu. Z alunów tych znany jest ciemnoczerwony alun amonowy $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ oraz czerwone aluny potasu, rubidu i cezu. Otrzymuje się je zazwyczaj z łatwo dostępnego *octanu manganowego*, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ przez działanie nań roztworów odpowiednich siarczanów potasowców w kwasie siarkowym rozcieńczonym i odparowywanie tych roztworów nazimno. Aluny manganowe są jednak również nietrwałe i w zetknięciu z wodą ulegają rozkładowi hydrolitycznemu.

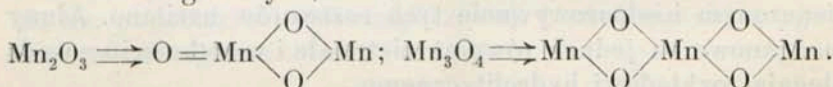
I. *Związki 4-wartościowego manganu*. Najważniejszym ich przedstawicielem jest *dwutlenek manganu*, MnO_2 , występujący w przyrodzie w kryształach rombów, jako minerał, zwany piroluzytem lub braunsztynem szarym. Metodami labo-

ratoryjnemi otrzymuje się go przez ostrożne ogrzewanie azotanu manganawego: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ w temperaturze 500° lub też przez działanie stałego chlorku potasu na roztwory soli manganawych w stężonym kwasie siarkowym. Otrzymuje się w ten sposób czarny proszek krystaliczny, który podczas słabego prażenia traci część tlenu i zamienia się na Mn_2O_3 , a podczas silniejszego prażenia traci dalej tlen, zamieniając się ostatecznie na Mn_3O_4 . Podczas ogrzewania ze stężonym kwasem siarkowym do temperatury 110° , wydziela on czwartą część tlenu i zamienia się początkowo na siarczan manganowy $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, a podczas dalszego ogrzewania wydziela jeszcze tlen, zamieniając się ostatecznie na siarczan manganawy, MnSO_4 . Rozcieńczony kwas azotowy oraz siarkowy nie działa zupełnie na dwutlenek manganu, natomiast kwas solny rozpuszcza go nazimno, tworząc ciemnobrazowy roztwór chlorków MnCl_3 oraz MnCl_4 . Chlorków tych nie udało się dotychczas wyodrębnić w stanie czystym, otrzymano jednak podwójną sól $2\text{KCl} \cdot \text{MnCl}_4$, w postaci czarnego proszku krystalicznego, który w wilgotnem powietrzu wydziela wolny chlor.

Dwutlenek manganu występuje nie tylko jako bezwodnik zasadowy, z którego wywodzą się nietrwałe sole typu MnX_4 , ale również jako bezwodnik kwasowy, tworzący dwa kwasy manganawe:

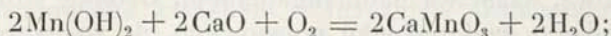


Kwasy te otrzymuje się przez działanie rozcieńczonego kwasu azotowego lub siarkowego na tlenki Mn_2O_3 , lub Mn_3O_4 . Wobec tego można rozpatrywać te tlenki jako sole manganawe kwasów manganawych, a mianowicie:

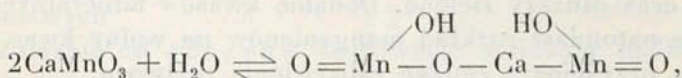


Z innych soli kwasu manganawego zasługuje na uwagę *metamanganin wapniowy*, CaMnO_3 , występujący w szlamie weldonowskim. W procesie fabrykacji chloru metodą Weldon'a otrzymuje się, jako produkt uboczny, wodne roztwory

chlorku manganawego, które po zadaniu wapnem palonem dają w osadzie wodorotlenek manganawy $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Ten ostatni po zmieszaniu z nadmiarem tlenku wapnia utlenia się pod działaniem strumienia powietrza na metamanganin wapniowy:

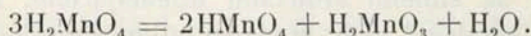


w wodzie ulega on hydrolytycznemu rozkładowi na dwumanganin:

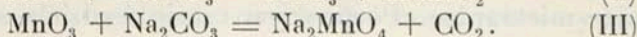
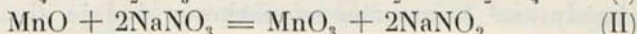
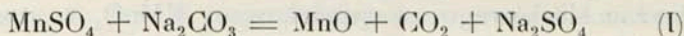


który powraca do procesu fabrykacji.

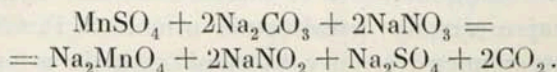
J. Związki 6-wartościowego manganu. Należy zaliczyć do nich przede wszystkim trójtlenek MnO_3 , który jednak dotychczas nie został wyodrębniony w stanie wolnym, oraz wywodzący się zeń kwas manganowy $\text{MnO}_2(\text{OH})_2$, nieznany w stanie wolnym; jeżeli bowiem chcąc otrzymać go przez działanie kwasów na jego sole (manganiany), ulega on bardzo szybko rozkładowi na kwas manganawy oraz kwas nadmanganawy:



☒ Znacznie trwalsze od samego kwasu są jego sole, zwane manganianami. Otrzymuje się je z łatwością przez stapianie związków manganu z węglanem potasu oraz ze środkami utleniającymi w rodzaju chloranu lub azotanu potasu. Reakcję utleniania dwuwartościowego manganu podczas stapiania z sodą i saletrą możemy rozbić na 3 następujące reakcje:

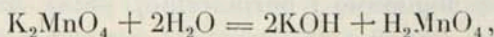


W sumie otrzymujemy więc reakcję:

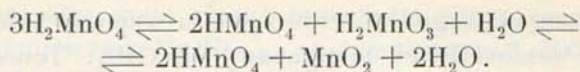


Stopy te barwią się na kolor błękitno-zielony i dają z wodą zielone roztwory manganianów, np: K_2MnO_4 , Na_2MnO_4 i t. p. ☒

Kwas manganowy jest słabym kwasem, to też woda rozkłada jego sole na kwas wolny:

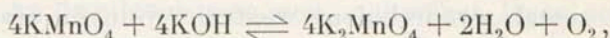


który, jako nietrwały, ulega następnie rozkładowi:

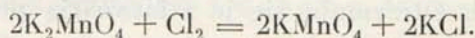


Dzięki temu zielone roztwory manganianów zmieniają barwę na fioletową, właściwą nadmanganianom. Dodanie wolnych zasad, w rodzaju wodorotlenku potasowego, do roztworów manganianów cofa ich hydrolizę, wobec czego roztwory te zostają przez czas dłuższy zielone. Dodanie kwasów mineralnych wywołuje natomiast rozkład manganianów na wolny kwas i tem samem przyspiesza zmianę zabarwienia roztworu.

Ogrzewając fioletowe roztwory nadmanganianu KMnO_4 z nadmiarem wodorotlenku potasu, można dokonać przemiany odwrotnej:



wyrażającej się zmianą pierwotnego zabarwienia fioletowego na zielone. Zmiany zabarwienia wodnych roztworów manganianów, sprawiły, że nazwano je kameleonem mineralnym. Manganiany są silnymi środkami utleniającymi. Pod działaniem silniejszych od nich środków utleniających, np. chloru, utleniają się one jednak dalej na nadmanganiany:

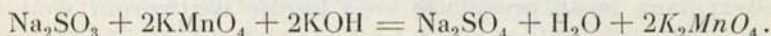


K. Związki siedmiowartościowego manganu. Zasadniczym związkiem siedmiowartościowego manganu jest *siedmiotlenek*, Mn_2O_7 . Otrzymuje się go z łatwością przez działanie stężonego kwasu siarkowego na sproszkowany KMnO_4 w stosunku 1g na każdy cm^3 kwasu. Kwas siarkowy dodaje się kroplami, oziębiając mieszaninę. Po pewnym czasie wydziela się z roztworu zielonkawo-czarny olej o zapachu ozonu, będący siedmiotlenkiem manganu. Jest to związek bardzo hygroskopijny i nadzwyczaj nietrwały; gwałtownie utlenia S, P, CS_2 , alkohol, eter, cukier, papier i t. p., z którymi reaguje w sposób wybuchowy. Rozpuszczany ostrożnie w wodzie, tworzy kwas nadmanganowy HMnO_4 , zabarwiony w świetle padającym na kolor ciemno-karminowy, a w świetle przechodzącym na kolor ciemno-fioletowy. Roztwory wolnego kwasu nadmanganowego otrzymuje się dogodniej i bezpieczniej przez działanie równoważnej ilości kwasu siarkowego na roztwór nadmanganianu baru $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$.

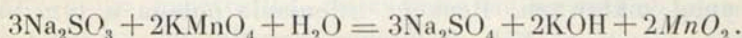
Kwas nadmanganowy należy do kategorii silnych kwasów, dlatego też wodne roztwory jego soli potasowcowych i wapniowcowych nie są zhydrolizowane. Jest on nadto środkiem silnie utleniającym; jego działanie utleniające przebiega inaczej w środowisku kwaśnym, a inaczej w środowisku obojętnym, względnie słabo-zasadowym. Tylko w pierwszym przypadku redukuje się on, zarówno jak i jego sole, do związków manganawych:

⊗ Zależnie od odczynu środowiska redukcja nadmanganianu potasu przebiega w różnych kierunkach. Ta różnorodność reakcyj utlenienia zapomocą nadmanganianu występuje najdobitniej podczas utleniania kwasu siarkawego i siarczynów.

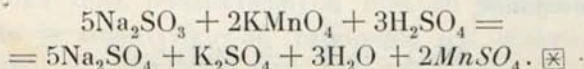
I. *Wobec nadmiaru alkali* (KOH lub NaOH) powstaje zielony roztwór manganianu:



II. *W środowisku obojętnym* powstaje brunatny osad dwutlenku manganu:



III. *Wobec nadmiaru kwasu* (np. H_2SO_4) reakcja dobiega do soli manganawej, zabarwionej w roztworze na kolor różowy:

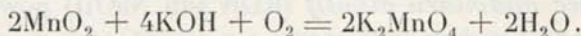


Wyzyskanie własności utleniających nadmanganianu potasowego jest przeto najzupełniejsze w środowisku kwaśnym. Wobec tego, że procesy utlenienia kwasem nadmanganowym i jego solami przebiegają zwykle ilościowo, roztwory nadmanganianów, w szczególności nadmanganianu potasowego, stosują się w analizie miareczkowej (w oksydymetriji), zwłaszcza że podczas redukcji na sole manganawe ulegają one prawie zupełnemu odbarwieniu. Zapomocą roztworów mianowanych nadmanganianu potasowego można przeto oznaczać ilościowo przemianę soli żelazawych na żelazowe, utlenianie azotynów na azotany, można oznaczać objętościowo ilości kwasu szczawowego, nadtlenku wodoru, kwasów nadtlenowych i t. p.

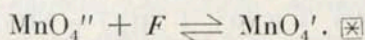
Nadmanganiany są izomorficzne z odpowiedniami nadchloranami. W tej własności uwidocznia się zatem zasadnicze podobieństwo manganu do chloru i chlorowców. Najlepiej zna-

nemi nadmanganianami są nadmanganiany K, Cs, Rb, NH_4 i Ag, które z wodnych roztworów krystalizują w pięknych kryształach bezwodnych. Natomiast nadmanganiany Li, Ba it.d. krystalizują zazwyczaj w stanie uwodnionym.

⊗ a) Najważniejszy zpośród nadmanganianów jest *nadmanganian potasu*, KMnO_4 . Sól ta, używana w przemyśle, jako bardzo ważna substancja utleniająca, oraz w medycynie, jako środek dezynfekcyjny, otrzymuje się technicznie w sposób następujący. Początkowo praży się na powietrzu w wielkich parownikach żelaznych mieszaninę piroluzytu z wodorotlenkiem potasu. Podczas ciągłego mieszania półciekłej masy przy dostępie powietrza powstaje manganian potasu:



Otrzymaną masę proszkuje się i luguje roztworem wodorotlenku potasu (ponieważ czysta woda, jak wiemy, hydrolizuje manganian). Otrzymany w ten sposób alkaliczny roztwór manganianu potasu utlenia się następnie *elektrolitycznie*, używając anod niklowych. Reakcja utleniania polega w tym przypadku na zmianie ładunku dwuwartościowego anjonu kwasu manganowego: MnO_4'' na ładunek jonu jednowartościowego kwasu nadmanganowego: MnO_4' . Reakcja ta odbywa się więc podług równania:



Sól ta krystalizuje w pięknych słupach ciemnopurpurowych z odcieniem zielonkawym i jest łatworozpuszczalna w wodzie (w temp. 25° — 7,53 części KMnO_4 w 100 cz. H_2O). Wodne roztwory nadmanganianu potasu można przechowywać bez rozkładu, o ile zapobiegnie się przedostawaniu się do nich substancyj redukujących, np. kurzu i t. p. Bardzo rozcieńczone roztwory — 0,1%-we — stosuje się w medycynie jako zewnętrzny środek antyseptyczny, roztwory bardzo stężone — jako środek leczniczy na zewnętrzne oparzelizny. W laboratoriach chemicznych nadmanganian potasu używany jest często do otrzymywania ściśle określonych ilości chemicznie czystego chloru. Zastosowanie to polega na następującej reakcji pomiędzy nadmanganianem potasu a chlorowodem:

