

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

Main Series, 8th Edition

Mangan

Teil C 5

Verbindungen des Mangans mit Chlor, Brom und Jod

System-Nummer 56

1978

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

BEGRÜNDET VON Leopold Gmelin

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

ACHTE AUFLAGE

**begonnen im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft
von R. J. Meyer
E. H. E. Pietsch und A. Kotowski**

**fortgeführt von
Margot Becke-Goehring**

HERAUSGEGEBEN VOM

**Gmelin-Institut für Anorganische Chemie
der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften**



**Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1978**

ENGLISCHE FASSUNG DER STICHWÖRTER NEBEN DEM TEXT:
ENGLISH HEADINGS ON THE MARGINS OF THE TEXT:

J. F. ROUNSAVILLE

DIE LITERATUR IST BIS ANFANG 1977 AUSGEWERTET,
IN MANCHEN FÄLLEN DARÜBER HINAUS

LITERATURE CLOSING DATE: BEGIN OF 1977
IN SOME CASES MORE RECENT DATA HAVE BEEN CONSIDERED

Die vierte bis siebente Auflage dieses Werkes erschien im Verlag
von Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25-1383

ISBN 3-540-93363-8 Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York
ISBN 0-387-93363-8 Springer-Verlag, New York · Heidelberg · Berlin

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im Gmelin Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwendung, vorbehalten.

Printed in Germany.—All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form—by photoprint, microfilm, or any other means—without written permission from the publishers.

© by Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg 1978

LN-Druck Lübeck

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie
der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften

KURATORIUM (ADVISORY BOARD)

Dr. J. Schaafhausen, Vorsitzender (Hoechst AG, Frankfurt/Main-Höchst), Dr. G. Breil (Ruhchemie AG, Oberhausen-Holten); Prof. Dr. R. Brill (Lenggries), Dr. G. Broja (Bayer AG, Leverkusen), Prof. H. J. Emeléus, Ph. D., D. Sc., FRS (University of Cambridge), Prof. Dr. G. Fritz (Universität Karlsruhe), Prof. Dr. E. Gebhardt (Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart), Prof. Dr. W. Gentner (Max-Planck-Institut für Kernphysik; Heidelberg), Prof. Dr. Dr. E. h. O. Glemser (Universität Göttingen), Prof. Dr. Dr. E. h. O. Haxel (Heidelberg), Prof. Dr. Dr. h. c. H. Hellmann (Chemische Werke Hüls AG, Marl), Prof. Dr. R. Hoppe (Universität Gießen), Stadtkämmerer H. Lingnau (Frankfurt am Main), Prof. Dr. R. Lüst (Präsident der Max-Planck-Gesellschaft, München), Prof. Dr. E. L. Muettterties (Cornell University, Ithaca, N.Y.), Prof. Dr. H. Schäfer (Universität Münster)

DIREKTOR

Prof. Dr. Dr. E. h. Margot Becke

STELLVERTRETENDER DIREKTOR

Dr. W. Lippert

HAUPTREDAKTEURE (EDITORS IN CHIEF)

Dr. K.-C. Buschbeck, Ständiger Hauptredakteur
Dr. H. Bergmann, Dr. H. Bitterer, Dr. H. Katscher, Dr. R. Keim, Dipl.-Ing. G. Kirschstein, Dipl.-Phys. D. Koschel, Dr. U. Krüerke, Dr. H. K. Kugler, Dr. E. Schleitzer-Rust, Dr. A. Slawisch, Dr. K. Swars, Dr. R. Warncke

MITARBEITER (STAFF)

Z. Amerl, D. Barthel, Dr. N. Baumann, I. Baumhauer, R. Becker, Dr. K. Beeker, Dr. W. Behrendt, Dr. L. Berg, Dipl.-Chem. E. Best, Dipl.-Phys. E. Bienemann, M. Brandes, E. Brettschneider, E. Cloos, Dipl.-Phys. G. Czack, I. Deim, L. Demmel, Dipl.-Chem. H. Demmer, R. Dombrowsky, R. Dowideit, Dipl.-Chem. A. Drechsler, Dipl.-Chem. M. Drößmar, I. Eifler, M. Engels, Dr. H.-J. Fachmann, I. Fischer, J. Füßel, Dipl.-Ing. N. Gagel, Dipl.-Chem. H. Gedschold, E. Gerhardt, Dipl.-Phys. D. Gras, Dr. V. Haase, H. Hartwig, B. Heibel, Dipl.-Min. H. Hein, G. Heinrich-Sterzel, H. W. Herold, U. Hettwer, Dr. I. Hinz, Dr. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. K. Holzapfel, E.-M. Kaiser, Dipl.-Chem. W. Karl, H.-G. Karrenberg, Dipl.-Phys. H. Keller-Rudek, Dr. E. Koch, Dipl.-Chem. K. Koeber, H. Köppe, Dipl.-Chem. H. Köttelwesch, R. Kolb, E. Kranz, L. Krause, Dipl.-Chem. I. Kreuzbichler, Dr. P. Kuhn, B. de Lamper, M.-L. Lenz, Dr. A. Leonard, Dipl.-Chem. H. List, H. Mathis, K. Mayer, E. Meinhard, Dr. P. Merlet, K. Meyer, M. Michel, Dr. A. Mirtsching, K. Nöring, C. Pielenz, E. Preißer, I. Rangnow, Dipl.-Phys. H.-J. Richter-Ditten, Dipl.-Chem. H. Rieger, E. Rudolph, G. Rudolph, Dipl.-Chem. S. Ruprecht, Dipl.-Chem. D. Schneider, Dr. F. Schröder, Dipl.-Min. P. Schubert, Dipl.-Ing. H. Somer, E. Sommer, Dr. P. Stieß, M. Teichmann, Dr. W. Töpfer, Dr. B. v. Tschirsnitz-Geibler, Dipl.-Ing. H. Vanecek, Dipl.-Chem. P. Velić, Dipl.-Ing. U. Vetter, Dipl.-Phys. J. Wagner, R. Wagner, Dipl.-Chem. S. Waschk, Dr. G. Weinberger, Dr. H. Wendt, H. Wiegand, Dipl.-Ing. I. v. Wilucki, C. Wolff, K. Wolff, Dr. A. Zelle, U. Ziegler, G. Zosel

FREIE MITARBEITER (CORRESPONDENT MEMBERS OF THE SCIENTIFIC STAFF)

Dr. A. Bohne, Dr. W. Kästner, Dr. I. Kubach, Dr. K. Rumpf, Dr. U. Trobisch

AUSWÄRTIGE WISSENSCHAFTLICHE MITGLIEDER
(CORRESPONDENT MEMBERS OF THE INSTITUTE)

Prof. Dr. Hans Bock
Prof. Dr. Dr. Alois Haas, Sc. D. (Cantab.)
Prof. Dr. Dr. h. c. Erich Pietsch

Vorwort

Nach den Verbindungen von Mangan mit Fluor in „Mangan“ C 4 werden hier die Verbindungen mit Chlor, Brom und Jod beschrieben. Wie in den früher erschienenen Bänden werden außerdem die Verbindungen und Systeme mit weiteren Metallen behandelt.

Der erste große Abschnitt enthält die Chloride $MnCl$, $MnCl_2$, $MnCl_3$ und $MnCl_4$, die Hydrate von $MnCl_2$ sowie die Chlorokomplex-Ionen von Mn^{II} , Mn^{III} und Mn^{IV} . Der Schwerpunkt liegt bei den Verbindungen $MnCl_2$ und $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, die viel für Synthesen verwendet werden und bei der Erzaufbereitung eine Rolle spielen. Ihre magnetischen Eigenschaften sind ausführlich untersucht worden.

Den größten Umfang nehmen die Chloromanganate mit Alkalimetallen sowie Ammonium und ganz besonders mit organischen Ammoniumverbindungen ein. Sie besitzen vielfältige Strukturen: $MnCl_4$ -Tetraeder oder $MnCl_6$ -Oktaeder, die zu kleinen Gruppen, Ketten oder Schichten verknüpft sein können. Durch Ammoniumkationen mit langen organischen Resten werden die Mn-Cl-Schichten so weit auseinandergerückt, daß die Verbindungen Ähnlichkeit mit flüssigen Kristallen erhalten. Wegen der Kettenstruktur sind beispielsweise $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$ und vor allem $(CH_3)_4NMnCl_3$ („TMMC“) ideale eindimensionale Heisenberg-Antiferromagnetika.

Bei den Verbindungen von Mangan mit Chlor und Sauerstoff ist in Analogie zu MnO_3F das ebenfalls schon lange bekannte MnO_3Cl zu nennen. Von größerer Bedeutung ist jedoch $Mn(ClO_4)_2$ und dessen Hydrate, die bei Untersuchungen in Lösungen viel verwendet werden.

Im Vergleich zu den Verbindungen mit Chlor nehmen die mit Brom und Jod einen weit kleineren Raum ein. Sie zeigen meist deutliche Analogien zu den Chlorverbindungen, besitzen aber eine geringere Vielfalt und sind auch nicht so ausführlich untersucht worden. Verbindungen mit Mn^{III} und Mn^{IV} sind nicht bekannt, lediglich in einigen Jodato- und Perjodatokomplexen treten diese Oxidationsstufen von Mangan auf.

Wie schon in „Mangan“ C 4 werden auch hier die elektronischen Spektren von Mn nicht im einzelnen beschrieben, da sie in einem späteren Band zusammenfassend dargestellt werden.

Frankfurt am Main, März 1978

Hartmut Katscher

Preface

This volume describes the compounds of manganese with chlorine, bromine, and iodine and follows the volume "Mangan" C 4 which covered the fluorine compounds. As in earlier manganese volumes the compounds and systems with other metals are also included.

The first part covers the chlorides $MnCl$, $MnCl_2$, $MnCl_3$, $MnCl_4$; the hydrates of $MnCl_2$; and the chloromanganate ions of Mn^{II} , Mn^{III} , and Mn^{IV} . The emphasis is on $MnCl_2$ and $MnCl_2 \cdot 4H_2O$. Both play a role in extraction of manganese from ores and in synthesis of manganese compounds. The magnetic properties of both have been thoroughly investigated.

The greatest number of pages is devoted to alkali metal, ammonium, and especially organic ammonium chloromanganates. In chloromanganates the manganese is coordinated tetrahedrally or octahedrally. The tetrahedrons or octahedrons occur individually or joined in an amazing variety of structures: small groups, chains, layers, etc. If the organic ammonium cation is large, chloromanganate layers are forced apart and the compounds become similar to liquid crystals. Because of the chain structures $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$ and above all $(CH_3)_4NMnCl_3$ (TMMC) are ideal one-dimensional Heisenberg anti-ferromagnetics.

Among compounds of manganese with Cl and O are MnO_3Cl and $Mn(ClO_4)_2$. MnO_3Cl is the analog of MnO_3F ; both have been known a long time. Manganese(II) perchlorate and its hydrates are of greater importance and are frequently used in solution chemistry.

Less space is needed for the manganese compounds of bromine and iodine. The formulas and properties are analogous to those of the chlorine compounds. But in contrast the bromine and iodine compounds do not show the variety of types. They are also less studied. No compounds of bromine with Mn^{III} or Mn^{IV} are known. There are only a few iodate and periodate complexes of Mn^{III} and Mn^{IV} .

As in "Mangan" C 4 electronic spectra of Mn are not described individually. The spectra will be included in a later volume.

Frankfurt/Main, March 1978

Hartmut Katscher

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page XII)

	Seite
5 Mangan und Chlor	1
5.1 Das System Mangan-Chlor	1
5.2 Die Chloride des Mangans und ihre Hydrate	1
Übersicht	1
5.2.1 Manganmonochlorid $MnCl$	2
5.2.2 Mangandichlorid $MnCl_2$	4
Bildung und Darstellung	4
Aus Mangan und Chlor oder Chloriden	5
Durch Entwässerung des Tetrahydrats und anderer Hydrate	5
Aus weiteren Manganverbindungen	7
Reindarstellung, Reinigung	8
Einkristalle	9
Thermodynamische Daten der Bildung	9
Moleküle	11
$MnCl_2$	11
Mn_2Cl_4	13
Kristallographische Eigenschaften	13
Mechanische und thermische Eigenschaften	14
Dichte, Molvolumen, Kompressibilität	14
Verflüchtigung	15
Schmelzpunkt, Schmelzenthalpie	16
Thermodynamische Funktionen	16
Charakteristische Temperatur	19
Magnetische und elektrische Eigenschaften	19
Elektronenenergieniveaus	19
Suszeptibilität	19
Magnetische Umwandlungen, magnetisches Phasendiagramm, magnetische Struktur	21
Antiferromagnetische Resonanz, paramagnetische Resonanz	22
Charakteristische Elektronenenergieverluste	23
Spezifische elektrische Leitfähigkeit	24
Optische Eigenschaften	24
Elektrochemisches Verhalten	25
Chemisches Verhalten	25
Beim Erhitzen	25
Gegen Wasser	25
Gegen Nichtmetalle	26
Gegen Metalle	27
Gegen anorganische Verbindungen	28
Gegen organische Verbindungen	30
5.2.3 Das System $MnCl_2-H_2O$	31
5.2.4 Mangandichlorid-hexahydrat $MnCl_2 \cdot 6H_2O$	33
5.2.5 Mangandichlorid-tetrahydrat $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ und $MnCl_2 \cdot 4D_2O$	34
Bildung und Darstellung	34
Kristallographische Eigenschaften	35

	Seite
Mechanische und thermische Eigenschaften	37
Dichte, thermische Ausdehnung	37
Thermodynamische Funktionen	38
Wärmeleitfähigkeit	39
Magnetische und elektrische Eigenschaften	40
Suszeptibilität	40
Magnetisierung	41
Magnetische Umwandlungen	42
Austauschwechselwirkung, Austausch- und Anisotropiefeld	44
Magnetische Struktur	45
Paramagnetische Absorption und Relaxation	45
Antiferromagnetische Resonanz	48
Kernmagnetische Resonanz, Kernquadrupolkopplung	48
Magnetooptische Effekte	49
Dielektrizitätskonstante	50
Optische Eigenschaften	50
Chemisches Verhalten	51
Löslichkeit	53
5.2.6 Mangandichlorid-dihydrat $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ und $MnCl_2 \cdot 2D_2O$	53
Bildung und Darstellung	53
Kristallographische Eigenschaften	55
Mechanische und thermische Eigenschaften	56
Magnetische Eigenschaften	57
Optische Eigenschaften	58
Chemisches Verhalten	59
5.2.7 Mangandichlorid-monohydrat $MnCl_2 \cdot H_2O$	59
5.2.8 Wäßrige Lösung von $MnCl_2$	59
Bildungsdaten, Lösungsenthalpien	59
Konstitution der Lösung	60
Komplexbildung	60
Hydrolyse	61
Wasserstoff-Ionenkonzentration	61
Dissoziation	61
Aktivitätskoeffizient	61
Osmotischer Koeffizient	62
Hydratation	62
Kernmagnetische Resonanz, Protonenrelaxation	63
Mechanische und thermische Eigenschaften	70
Elektrische und magnetische Eigenschaften	72
Optische Eigenschaften	73
Chemisches Verhalten	74
5.2.9 Das System $MnCl_2-HCl-H_2O$	75
5.2.10 Nichtwäßrige Lösungen von $MnCl_2$	76
Alkohole	76
Weitere Lösungsmittel	80
5.2.11 Chlorokomplexe von Mangan(II)	81
Übersicht	81
$MnCl^+$ und $[MnCl(H_2O)_{5-n}L_n]^+$	82
$[MnCl_2(H_2O)_4]$	83

	Seite
MnCl_3^-	83
MnCl_4^{2-}	84
5.2.12 Mangantrichlorid MnCl_3	88
Bildung und Darstellung	88
Physikalische Eigenschaften, chemisches Verhalten	89
5.2.13 Chlorokomplexe von Mangan(III)	91
5.2.14 Mangantetrachlorid MnCl_4 (?)	92
5.2.15 MnCl_6^{2-}	93
5.3 Verbindungen des Mangans mit Chlor und weiteren Metallen	93
Übersicht	93
5.3.1 Verbindungen des Mangans mit Chlor, Metallen der 1. Hauptgruppe und Ammonium	94
Systeme und Verbindungen mit Mangan(II)	94
Das System LiCl-MnCl_2	94
Li_2MnCl_4	97
LiMnCl_3	97
Das System $\text{LiCl-MnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	98
$\text{LiMnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{MnCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_4\text{MnCl}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	100
Das System $\text{LiCl-MnCl}_2\text{-CH}_3\text{OH}$	100
Das System $\text{LiCl-MnCl}_2\text{-H}_2\text{O-PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	101
Das System NaCl-MnCl_2	101
Na_6MnCl_8	104
Na_2MnCl_4	105
NaMnCl_3	105
$\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Cl}_8$	106
Das System $\text{NaCl-MnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	107
Das System KCl-MnCl_2	108
K_4MnCl_6	113
K_2MnCl_4 (?)	114
$\text{K}_3\text{Mn}_2\text{Cl}_7$	115
KMnCl_3	115
Das System $\text{KCl-MnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	117
$\text{K}_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	119
$\text{KMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	120
Das System LiCl-KCl-MnCl_2	123
Das System NaCl-KCl-MnCl_2	125
$(\text{NH}_4)_2\text{MnCl}_4$	126
NH_4MnCl_3	126
Das System $\text{NH}_4\text{Cl-MnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	127
NH_4Cl -reiche Mischkristalle zwischen NH_4Cl und $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	130
$(\text{NH}_4)_6\text{MnCl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und gegenseitige Mischkristalle	131
$(\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{MnCl}_5$	132
Das System RbCl-MnCl_2	133
Rb_2MnCl_4	134
$\text{Rb}_2\text{Mn}_2\text{Cl}_7$	135
RbMnCl_3	137
$\text{Rb}_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	139
$\text{RbMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	142
Das System CsCl-MnCl_2	146
Cs_3MnCl_5	148
Cs_2MnCl_4	150

	Seite
CsMnCl ₃	151
CsMn ₄ Cl ₉	154
Das System CsCl-MnCl ₂ -H ₂ O	155
Cs ₂ MnCl ₄ · 2H ₂ O	156
CsMnCl ₃ · 2H ₂ O (D ₂ O)	158
Das System NaCl-CsCl-MnCl ₂	167
Das System KCl-CsCl-MnCl ₂	168
RbCsMn ₂ Cl ₆	168
Verbindungen mit Mangan (III) und Mangan (IV)	169
K ₂ MnCl ₅ · H ₂ O	169
(NH ₄) ₂ MnCl ₅ · H ₂ O	170
Rb ₂ MnCl ₅	170
Rb ₂ MnCl ₅ · H ₂ O	170
Cs ₂ MnCl ₅	171
K ₅ Mn ₂ Cl ₁₂	171
K ₂ MnCl ₆	171
(NH ₄) ₂ MnCl ₆	173
Rb ₂ MnCl ₆	173
Cs ₂ MnCl ₆	174
5.3.2 Chloromanganate organischer Stickstoffbasen und anderer Onium-Verbindungen	174
Übersicht	174
Verbindungen mit Mangan (II)	175
(CH ₃ NH ₃) ₂ MnCl ₄ , (CH ₃ ND ₃) ₂ MnCl ₄ , (CD ₃ ND ₃) ₂ MnCl ₄	175
(C _n H _{2n+1} NH ₃) ₂ MnCl ₄	182
H ₃ N(CH ₂) _n NH ₃ MnCl ₄	185
C _n H _{2n+1} NH ₃ MnCl ₃ einschließlich der Hydrate	188
[(CH ₃) ₂ NH ₂] ₂ MnCl ₄	189
(CH ₃) ₂ NH ₂ MnCl ₃	189
[(CH ₃) ₃ NH] ₂ MnCl ₄	190
[(CH ₃) ₃ NH] ₃ Mn ₂ Cl ₇	190
(CH ₃) ₃ NHMnCl ₃	191
(CH ₃) ₃ NHMnCl ₃ · 2H ₂ O	191
[(CH ₃) ₄ N] ₂ MnCl ₄	193
[(n-C _n H _{2n+1}) ₄ N] ₂ MnCl ₄	194
(CH ₃) ₄ NMnCl ₃ und (CD ₃) ₄ NMnCl ₃	194
Darstellung	194
Kristallographische Eigenschaften	195
Mechanische und thermische Eigenschaften	198
Magnetische Eigenschaften	198
Optische Eigenschaften	204
Chemisches Verhalten	204
Weitere Alkylammoniumchloromanganate (II)	204
Arylammoniumchloromanganate (II) und verwandte Verbindungen	205
(C ₅ H ₅ NH) ₂ MnCl ₄	206
C ₅ H ₅ NHMnCl ₃	207
C ₅ H ₅ NHMnCl ₃ · H ₂ O	208
C ₅ H ₅ NHMn ₂ Cl ₅	208
Chloromanganate (II) mit weiteren N-heterocyclischen Basen	208
Weitere Oniumtetrachloromanganate (II)	209
[(C ₆ H ₅) ₃ PH] ₂ MnCl ₄	209
[CH ₃ (C ₆ H ₅) ₃ P] ₂ MnCl ₄	209
[(C ₆ H ₅) ₄ As] ₂ MnCl ₄	209
[CH ₃ (C ₆ H ₅) ₃ As] ₂ MnCl ₄	209
(C ₅ H ₇ S ₂) ₂ MnCl ₄	209

	Seite
Verbindungen mit Mangan(III) und Mangan(IV)	210
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_5$ (?)	210
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{MnCl}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	210
$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2\text{MnCl}_5$	210
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{MnCl}_5$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{MnCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	211
Weitere Pentachloromanganate(III) $(\text{R}_4\text{N})_2\text{MnCl}_5$	211
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NMnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$	212
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{MnCl}_5$	212
$\text{C}_5\text{H}_5\text{NHMnCl}_4$	212
Pentachloromanganate(III) weiterer N-heterocyclischer Basen	212
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{MnCl}_6$ und weitere Hexachloromanganate(IV)	213
5.3.3 Verbindungen des Mangans mit Chlor und Elementen der 1. Nebengruppe	214
5.3.4 Verbindungen des Mangans mit Chlor und Elementen der 2. Hauptgruppe	214
Das System MgCl_2 - MnCl_2	214
Das System MgCl_2 - MnCl_2 - H_2O	215
$\text{Mg}_2\text{MnCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgMn}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	215
$\text{MgMnCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	216
Das System CaCl_2 - MnCl_2	216
Das System CaCl_2 - MnCl_2 - H_2O	217
$\text{CaMnCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	218
Das System MgCl_2 - CaCl_2 - MnCl_2	218
Das System NaCl - MgCl_2 - CaCl_2 - MnCl_2	218
Die Systeme SrCl_2 - MnCl_2 und SrCl_2 - MnCl_2 - H_2O	219
Die Systeme BaCl_2 - MnCl_2 und BaCl_2 - MnCl_2 - H_2O	219
Ba_2MnCl_6	220
BaMnCl_4	220
5.3.5 Verbindungen des Mangans mit Chlor und Elementen der 2. Nebengruppe	220
Das System ZnCl_2 - MnCl_2	220
Das System CdCl_2 - MnCl_2	220
Das System CdCl_2 - MnCl_2 - H_2O	221
$\text{Cd}_4\text{MnCl}_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	222
$\text{Cd}_4\text{Mn}(\text{OH})_7\text{Cl}_3$	222
Das System NaCl_2 - CdCl_2 - MnCl_2 - H_2O	222
Mischkristalle zwischen K_4MnCl_6 und K_4CdCl_6	222
Hg_2MnCl_6	222
$\text{HgMnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	222
5.3.6 Verbindungen des Mangans mit Chlor und Metallen der 3. Hauptgruppe	223
Das System AlCl_3 - MnCl_2	223
$\text{MnAl}_3\text{Cl}_{11}$	224
$\text{Mn}(\text{AlCl}_4)_2$	224
MnAlCl_5	224
Das System NaCl - AlCl_3 - MnCl_2	225
Das System KCl - AlCl_3 - MnCl_2	225
Das System Ga_2Cl_4 - MnCl_2	225
Das System GaCl_3 - MnCl_2	226
$\text{Mn}(\text{GaCl}_4)_2$	226
Das System InCl - MnCl_2	226
InMnCl_3	227
Das System In_2Cl_3 - MnCl_2	227
In_2MnCl_5	227

	Seite
Das System $\text{InCl}_2\text{-MnCl}_2$	227
Das System $\text{InCl}_3\text{-MnCl}_2$	228
Mischkristalle zwischen $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{MnCl}_5$ und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{InCl}_5$	228
Das System TlCl-MnCl_2	228
TlMnCl_3	228
$\text{Mn}(\text{TlCl}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	231
5.3.7 Verbindungen des Mangans mit Chlor und Metallen der 4. Hauptgruppe	231
Das System $\text{SnCl}_2\text{-MnCl}_2$	231
$\text{MnSnCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	231
Mischkristalle zwischen K_2MnCl_6 und K_2SnCl_6	232
Das System $\text{PbCl}_2\text{-MnCl}_2$	232
5.3.8 Verbindungen des Mangans mit Chlor und Elementen der 4. Nebengruppe	232
Die Systeme $\text{TiCl}_3\text{-MnCl}_2$ und $\text{TiCl}_4\text{-MnCl}_2$	232
Das System $\text{NaCl-TiCl}_3\text{-MnCl}_2$	233
Das System $\text{KCl-TiCl}_3\text{-MnCl}_2$	233
5.3.9 Verbindungen des Mangans mit Chlor und Metallen der 5. Hauptgruppe	234
$\text{MnBi}_4\text{Cl}_{14} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	234
5.3.10 Verbindungen des Mangans mit Chlor und Elementen der 5. Nebengruppe	234
Das System $\text{NbCl}_5\text{-MnCl}_2$	234
Das System $\text{TaCl}_5\text{-MnCl}_2$	235
5.3.11 Verbindungen des Mangans mit Chlor und Elementen der 6. Nebengruppe	235
Das System $\text{CrCl}_2\text{-MnCl}_2$	235
Das System $\text{WCl}_6\text{-MnCl}_2$	236
Das System $\text{TaCl}_5\text{-WCl}_6\text{-MnCl}_2$	236
5.3.12 Verbindungen des Mangans mit Chlor und Elementen der 7. und 8. Nebengruppe	236
5.4 Verbindungen des Mangans mit Cl und O einschließlich weiterer Metalle	237
5.4.1 Das System Mn-O-Cl	237
5.4.2 MnOHCl	237
5.4.3 $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	238
5.4.4 $\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$	239
5.4.5 MnOCl_3	240
5.4.6 MnO_2Cl_2	241
5.4.7 MnO_3Cl	242
5.4.8 Manganchlorit	244
5.4.9 Mangan(II)-chlorat-Lösung, $\text{Mn}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (?)	245
5.4.10 Mangan(II)-perchlorat $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$	245
5.4.11 Das System $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$	246
5.4.12 Mangan(II)-perchlorat-hexahydrat $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	247
5.4.13 Mangan(II)-perchlorat-tetrahydrat $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	249
5.4.14 Mangan(II)-perchlorat-dihydrat $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	249
5.4.15 Wäßrige Lösung von $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$	250
Lösungsenthalpie, Verdünnungsenthalpie	250
Konstitution der Lösung	250

	Seite
Mechanische und thermische Eigenschaften	251
Optische und magnetische Eigenschaften	252
5.4.16 Das System $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$	252
5.4.17 Nichtwäßrige Lösungen von $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$	253
5.4.18 Mangan(III)-perchlorat-Lösungen	255
5.4.19 Systeme von $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ mit anderen Perchloraten	256
Das System $\text{TlClO}_4\text{-Mn}(\text{ClO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$	257
Das System $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3\text{-Mn}(\text{ClO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$	257
5.5 Verbindungen des Mangans mit Cl, N und weiteren Elementen	257
5.5.1 Mangan(III)-nitrosylchlorid $[\text{MnNO}]\text{Cl}_3$	257
5.6 Systeme mit Chloriden und Fluoriden einschließlich weiterer Metalle	257
5.6.1 Das System $\text{MnF}_2\text{-MnCl}_2$	257
5.6.2 Das reziproke System $\text{Na}^+\text{-Mn}^{2+}\text{-F}^-\text{-Cl}^-$	257
5.6.3 Das reziproke System $\text{K}^+\text{-Mn}^{2+}\text{-F}^-\text{-Cl}^-$	259
5.6.4 Das reziproke System $\text{Na}^+\text{-K}^+\text{-MnF}_3\text{-Cl}^-$	260
5.6.5 Das reziproke System $\text{Cs}^+\text{-Mn}^{2+}\text{-F}^-\text{-Cl}^-$	260
6 Mangan und Brom.	262
6.1 Die Bromide des Mangans und ihre Hydrate.	262
Übersicht	262
6.1.1 Manganmonobromid MnBr	262
6.1.2 Mangandibromid MnBr_2	264
Bildung und Darstellung	264
Aus Mn und Mn-Verbindungen	264
Durch Desolvatisierung von $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und anderen Bromiden	265
Einkristalle	266
Thermodynamische Daten der Bildung	266
Moleküle	267
MnBr_2	267
Mn_2Br_4	267
Kristallographische Eigenschaften	268
Mechanische und thermische Eigenschaften	268
Magnetische und elektrische Eigenschaften	269
Optische Eigenschaften	271
Elektrochemisches Verhalten	271
Chemisches Verhalten	271
Stabilität, Verhalten gegen Elemente	271
Gegen anorganische Verbindungen	272
Gegen organische Verbindungen	273
Löslichkeit	273

	Seite
6.1.3 Das System $\text{MnBr}_2\text{-H}_2\text{O}$	274
6.1.4 Mangandibromid-hexahydrat $\text{MnBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	274
6.1.5 Mangandibromid-tetrahydrat $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	275
Bildung und Darstellung	275
Kristallographische Eigenschaften	276
Mechanische und thermische Eigenschaften	276
Magnetische Eigenschaften	278
Suszeptibilität	278
Magnetisierung	279
Magnetische Umwandlungen	281
Kernmagnetische Resonanz. Kernquadrupolkopplung	282
Paramagnetische Relaxation	283
Optische Eigenschaften	283
Chemisches Verhalten, Löslichkeit	283
6.1.6 Mangandibromid-dihydrat $\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	284
6.1.7 Mangandibromid-monohydrat $\text{MnBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	285
6.1.8 Wäßrige Lösung von MnBr_2	285
Bildung. Konstitution	285
Physikalische Eigenschaften	286
Chemisches Verhalten	287
6.1.9 Nichtwäßrige Lösungen von MnBr_2	287
6.1.10 $\text{HMnBr}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	288
6.1.11 Komplexe Mangan(II)-bromid-Ionen MnBr_n^{2-n}	288
6.1.12 Verbindungen von Mangan und Brom mit Mn^{III} und Mn^{IV} (?)	290
6.2 Verbindungen von Mangan mit Brom und weiteren Metallen	290
Übersicht	290
6.2.1 Verbindungen von Mangan mit Brom, Metallen der 1. Hauptgruppe und Ammonium	291
Das System LiBr-MnBr_2	291
Li_2MnBr_4 und $\text{Li}_2\text{MnBr}_4 \cdot 10(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	291
Das System NaBr-MnBr_2	292
Das System KBr-MnBr_2	292
K_4MnBr_6	292
KMnBr_3	293
Das System $\text{KBr-MnBr}_2\text{-H}_2\text{O}$	293
$(\text{NH}_4)_2\text{MnBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O-NH}_4\text{Br}$ -Mischkristalle	293
Das System RbBr-MnBr_2	293
Rb_2MnBr_4	294
RbMnBr_3	294
$\text{Rb}_2\text{MnBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	295
Das System CsBr-MnBr_2	296
Cs_3MnBr_5	296
Cs_2MnBr_4	297
CsMnBr_3	297

	Seite
$\text{Cs}_2\text{MnBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	299
$\text{CsMnBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	300
6.2.2 Bromomanganate(II) organischer Stickstoffbasen und anderer Onium-Verbindungen	300
$(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MnBr}_4$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MnBr}_3$	300
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{MnBr}_4$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{MnBr}_3$ und ähnliche Verbindungen	301
$(\text{CH}_3)_3\text{NHMnBr}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{NHMnBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	301
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{MnBr}_4$	302
$[(n-\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}]_2\text{MnBr}_4$	302
$(\text{CH}_3)_4\text{NMnBr}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NMnBr}_3$	303
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}]_2\text{MnBr}_4$	303
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{MnBr}_4$ und Derivate	303
Tetrabromomanganate(II) mit weiteren N-Heterocyclen	304
Tetrabromomanganate(II) mit weiteren Onium-Verbindungen	305
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PH}]_2\text{MnBr}_4$	305
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2\text{MnBr}_4$	305
$[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}]_2\text{MnBr}_4$	305
6.2.3 Verbindungen von Mangan mit Brom und Elementen der 1. Nebengruppe	305
6.2.4 Verbindungen von Mangan mit Brom und Metallen der 2. bis 4. Hauptgruppe	305
$\text{Mg}(\text{MnBr}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	305
$\text{CsMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Br}_3$	306
$\text{CaMnBr}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	306
Das System $\text{BaBr}_2\text{-MnBr}_2$	306
Das System $\text{AlBr}_3\text{-MnBr}_2$	306
Das System $\text{InBr}_3\text{-MnBr}_2$	306
Das System $\text{TlBr}_3\text{-MnBr}_2$	307
TIMnBr_3	307
$\text{MnSnBr}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	307
6.3 Verbindungen des Mangans mit Brom und Sauerstoff	308
6.3.1 $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Br}$	308
6.3.2 $\text{Mn}(\text{BrO}_3)_2$-Lösung (?)	308
6.4 Verbindungen des Mangans mit Br und Cl einschließlich weiterer Metalle und Ammonium.	308
6.4.1 $\text{M}_2\text{MnBr}_{4-x}\text{Cl}_x$	308
6.4.2 Bromochloromanganate(II) organischer Stickstoffbasen $(\text{R}_4\text{N})_2\text{MnBr}_2\text{Cl}_2$	309
7 Mangan und Jod	310
7.1 Die Jodide des Mangans und ihre Hydrate	310
Übersicht	310
7.1.1 Manganmonojodid MnJ	310
7.1.2 Mangandijodid MnJ_2	311
Bildung und Darstellung	311

	Seite
Thermodynamische Daten der Bildung	312
Molekül	313
Kristallographische Eigenschaften	314
Mechanische und thermische Eigenschaften	314
Magnetische und optische Eigenschaften	315
Chemisches Verhalten	316
Löslichkeit	317
7.1.3 Mangandijodid-nonahydrat $MnJ_2 \cdot 9H_2O$	318
7.1.4 Mangandijodid-hexahydrat $MnJ_2 \cdot 6H_2O$	318
7.1.5 Mangandijodid-tetrahydrat $MnJ_2 \cdot 4H_2O$	319
7.1.6 Mangandijodid-dihydrat $MnJ_2 \cdot 2H_2O$	319
7.1.7 Mangandijodid-monohydrat $MnJ_2 \cdot H_2O$	319
7.1.8 Wäßrige Lösung von MnJ_2	320
7.1.9 Nichtwäßrige Lösungen von MnJ_2	321
7.1.10 Mangan(II)-polyjodide	321
7.1.11 Komplexe Mangan(II)-jodid-Ionen MnJ_n^{2-n}	322
7.2 Verbindungen des Mangans mit Jod und weiteren Metallen einschließlich Onium-Verbindungen	323
Übersicht	323
7.2.1 $CsMnJ_3$	324
7.2.2 $[(n-C_nH_{2n+1})_4N]_2MnJ_4$	324
7.2.3 $[(CH_3)_3C_6H_5CH_2N]_2MnJ_4$	325
7.2.4 Tetrajodomanganate weiterer Onium-Verbindungen	325
$[(C_6H_5)_3PH]_2MnJ_4$	325
$[(C_6H_5)_4As]_2MnJ_4$	326
$[CH_3(C_6H_5)_3As]_2MnJ_4$	326
7.2.5 Das System BaJ_2-MnJ_2	326
7.2.6 Quecksilberjodomanganate	326
7.2.7 Das System $InJ-MnJ_2$	327
7.2.8 $InMnJ_3$	327
7.2.9 Das System InJ_2-MnJ_2	327
7.2.10 Das System InJ_3-MnJ_2	327
7.2.11 In_3MnJ_{11}	328
7.2.12 Das System $TlJ-MnJ_2$	328
7.2.13 Tl_4MnJ_6	328
7.2.14 $TlMnJ_3$	329
7.2.15 $Mn_2PbJ_6 \cdot 3H_2O$	329
7.2.16 Das System CrJ_2-MnJ_2	329
7.2.17 Intermediäre CrJ_2-MnJ_2 -Phasen	329

Table of Contents

Seite

7.3 Verbindungen von Mangan mit J und O einschließlich weiterer Metalle 330

7.3.1 $Mn_2(OH)_3J$ 330

7.3.2 $MnJ_2 \cdot MnO \cdot 6H_2O$ 330

7.3.3 Mangan(II)-jodat $Mn(JO_3)_2$ 331

7.3.4 $MnJO_3^+$ 333

7.3.5 Manganjodate mit Mn^{III} und Mn^{IV} (?) 333

7.3.6 $H_2Mn(JO_3)_6 \cdot 2H_2O$ 333

7.3.7 Komplexe Mangan(III)-jodat-Ionen 334

7.3.8 Verbindungen der Manganjodate mit anderen Jodaten 334

 Pentajodatomanganate (III) $M_2Mn(JO_3)_5$ 334

 Hexajodatomanganate (IV) 334

 Allgemeines 334

$Na_2Mn(JO_3)_6 \cdot HJO_3 \cdot 5H_2O$ 335

$K_2Mn(JO_3)_6$ und $K_2Mn(JO_3)_6 \cdot x(KJO_3 \cdot 2HJO_3)$ 335

$(NH_4)_2Mn(JO_3)_6$ 336

$Rb_2Mn(JO_3)_6$ 336

$Cs_2Mn(JO_3)_6$ 336

$MgMn(JO_3)_6 \cdot 2HJO_3 \cdot 6H_2O$ 337

 Calcium-hexajodatomanganat (IV) 337

$SrMn(JO_3)_6 \cdot HJO_3 \cdot 7H_2O$ 337

$BaMn(JO_3)_6$ 337

7.3.9 Mangan(II)-pentoxoperjodat $Mn_3(JO_5)_2$ 338

7.3.10 Triperjodatomangan(IV)-säure-Lösung $H_{11}Mn(JO_6)_3$ 338

7.3.11 Perjodate mit Mn^{IV} und weiteren Metallen 338

$NaMnJO_6$ 338

$Na_7H_4Mn(JO_6)_3 \cdot 17H_2O$ 339

$KMnJO_6$ 341

$K_7H_4Mn(JO_6)_3 \cdot 8H_2O$ 341

$Ba_5HMn(JO_6)_3 \cdot 10H_2O$ 341

 Weitere Perjodate 341

7.4 Verbindungen von Mangan mit J und Cl einschließlich weiterer Elemente. 342

7.4.1 $Mn(JCl_4)_2 \cdot 8H_2O$ 342

7.4.2 $Rb_2MnJ_2Cl_2$ 342

7.4.3 $(NH_4)_2MnJ_2Cl_2$ 342

7.4.4 $[(CH_3)_3C_6H_5CH_2N]_2MnJ_2Cl_2$ 342

7.4.5 $[(C_6H_5)_4As]_2MnJ_2Cl_2$ 342

7.5 Verbindungen von Mangan mit J, Br und weiteren Elementen 343

7.5.1 $[(C_2H_5)_4N]_2MnJ_2Br_2$ 343

7.5.2 $[(C_6H_5)_4As]_2MnJ_2Br_2$ 343