

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

Mangan

Teil C 2

Verbindungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

Mangan

Teil C 2

Verbindungen

(Oxomanganionen, Permangansäure, Verbindungen und Phasen mit Metallen der 1. und 2. Haupt- und Nebengruppe des Periodensystems)

Mit 66 Figuren

HAUPTREDAKTEUR
DIESER LIEFERUNG

Edith Schleitzer-Steinkopf

REDAKTEURE DIESER LIEFERUNG

Lieselotte Berg, Vera Haase, Hiltrud Hein, Gerhard Kirschstein,
Dieter Koschel, Hans Karl Kugler, Edith Schleitzer-Steinkopf

WISSENSCHAFTLICHE MITARBEITER

Lieselotte Berg, Helga Demmer, Hiltrud Hein, Lore Iwan-Hiltner,
Hannelore Keller-Rudek, Ulrich Krüerke, Hans Karl Kugler,
Edith Schleitzer-Steinkopf, Brünnhilde v. Tschirchnitz-Geibler

System-Nummer 56



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1975

ENGLISCHE FASSUNG DER STICHWÖRTER NEBEN DEM TEXT.
G. T. MAPLE, Woodside, Calif.

Die Literatur ist bis Mitte 1974 vollständig ausgewertet,
in Einzelfällen darüber hinaus

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 3-540-93287-9 Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York
ISBN 0-387-93287-9 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 Enthaltung 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 1975

Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH, Wiesbaden

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

BEGRUDET 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 und Karl-Christian Buschbeck

Gmelin-Institut

für Anorganische Chemie und Grenzgebiete der

Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften

HERAUSGEgeben VOM



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1975

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

KURATORIUM

Dr. J. Schaahausen, Vorsitzender, Dr. G. Breil, Prof. Dr. R. Brill, Prof. Dr. G. Fritz, Prof. Dr. E. Gebhardt,
Prof. Dr. W. Gentner, Prof. Dr. O. Glemser, Prof. Dr. O. Haxel, Prof. Dr. H. Hellmann, Prof. Dr. R. Hoppe,
Stadtämterer H. Lingnau, Prof. Dr. R. Lüst, Prof. Dr. H. Schäfer

DIREKTOR

PROF. DR. MARGOT BECKE

LEITENDE MITARBEITER

Dr. K.-C. Buschbeck, Dr. W. Lippert, W. Busch

HAUPTREDAKTEURE

Dr. K. v. Baczkó, Dr. H. Bergmann, Dr. H. Bitterer, Dr. R. Keim, Dipl.-Ing. G. Kirschstein, Dr. E. Koch,
Dipl.-Phys. D. Koschel, Dr. I. Kubach, Dr. H.-K. Kugler, Dr. E. Schleitzer, Dr. A. Slawisch, Dr. K. Swars

MITARBEITER

Dipl.-Chem. V. Amerl, Z. Amerl, J. Bäcker, D. Barthel, I. Baumhauer, R. Becker, Dr. K. Beeker,
Dr. L. Berg, Dipl.-Chem. E. Best, Dipl.-Phys. E. Bienemann, M. Brandes, N. Bremer, E. Brett-
schnieder, E. Cloos, Dipl.-Phys. G. Czack, I. Deim, L. Démmel, Dipl.-Chem. H. Demmer, I. Dölz,
R. Dombrowsky, Dipl.-Chem. A. Drechsler, Dipl.-Chem. M. Drößmar, M. Engels, V.-F. Fabrizek,
I. Fischer, Dr. I. Flachbart, J. Füssel, Dipl.-Ing. N. Gagel, Dipl.-Chem. H. Gedchold, G. Grabowski,
Dipl.-Phys. D. Gras, Dr. V. Haase, E. Hamm, 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, Dr. L. Iwan,
Dipl.-Ing. A. Junker, Dr. W. Kästner, Dipl.-Chem. W. Karl, H.-G. Karrenberg, Dr. H. Katscher, Dipl.-
Phys. H. Keller-Rudek, H. Klein, H. Koch, Dipl.-Chem. K. Koeber, H. Köppe, Dipl.-Chem. H. Köttel-
wesch, R. Kolb, E. Kranz, L. Krause, Dipl.-Chem. I. Kreuzbichler, Dr. U. Krüerke, Dr. P. Kuhn, Dr.
I. Leitner, M.-L. Lenz, Dr. A. Leonard, Dipl.-Chem. H. List, E. Meinhard, Dr. P. Merlet, K. Meyer,
M. Michel, Dr. A. Mirtsching, I. Mix, A. Moulik, M. Sc., K. Nöring, C. Pielenz, E. Preißer, I. Rangnow,
Dr. K. Rehfeld, Dipl.-Phys. H.-J. Richter-Ditten, Dipl.-Chem. H. Rieger, E. Rudolph, G. Rudolph,
Dipl.-Chem. S. Ruprecht, F. Schlageter, Dipl.-Chem. D. Schneider, Dr. F. Schröder, Dipl.-Min.
P. Schubert, Dipl.-Ing. H. Somer, E. Sommer, Dr. P. Stieß, Prof. Dr. W. Stumpf, M. Teichmann,
Dr. W. Töpper, Dr. B. v. Tschirsnitz-Geibler, Dipl.-Ing. H. Vanecák, Dipl.-Chem. P. Velić, Dipl.-Ing.
U. Vetter, Dipl.-Phys. J. Wagner, Dr. R. Warncke, Dipl.-Chem. S. Waschk, Dr. G. Weinberger, Dr.
H. Wendt, H. Wiegand, Dipl.-Ing. I. v. Wilucki, I. Winkler, K. Wolff, Dr. A. Zelle, U. Ziegler, G. Zosel

FREIE MITARBEITER

Dr. A. Bohne, Dr. G. Hantke, Dr. H. Lehl, Dr.-Ing. M. Lehl, Dipl.-Berging. W. Müller, Dipl.-Ing.
K. Riesche, Dr. L. Roth, Dr. K. Rumpf, Prof. Dr. W. Schröder, Dr. U. Trobisch

AUSWÄRTIGES WISSENSCHAFTLICHES MITGLIED Prof. Dr. E. Pietsch

Vorwort

Der vorliegende Gmelin-Band „Mangan“ C2 bildet den Anschluß an den 1973 erschienenen Band „Mangan“ C1, in dem Hydride, Oxide, Oxidhydrate und Hydroxide des Mangans erfaßt wurden.

Der Band „Mangan“ C2 gliedert sich in mehrere große Abschnitte. Zunächst werden Oxomanganionen und -säuren besprochen, und hierbei die Ionen MnO_4^{3-} , MnO_4^{2-} , MnO_4^- sowie die Permangansäure $HMnO_4$ ausführlich behandelt. Neben der seit langem in wäßriger Lösung bekannten Permangansäure als Hexamanganato(VII)-mangan(IV)säure $(H_3O)_2[Mn(MnO_4)_6]$ zu formulieren ist (s. S. 88). Bei den Oxomanganat-Ionen sind anschließend an das Kapitel „Bildung“ alle physikalischen und chemischen Sachverhalte der entsprechenden Spezies zusammengefaßt. Hierbei werden auch Untersuchungen an den Oxomanganverbindungen von Metallen der 1. und 2. Haupt- und Nebengruppe des Periodensystems mit einbezogen, sofern sie für das Ion charakteristisch sind.

Die Einteilung der Verbindungen und Phasen mit Alkalimetallen erfolgt primär nach steigenden Mn-Oxidationsstufen. Innerhalb dieser Kapitel sind die einzelnen Verbindungen nach dem Gmelin-System der letzten Stelle (s. Innenseite des hinteren Einbanddeckels) angeordnet. Bei der Beschreibung von Mischkristallen im Anschluß an das chemische Verhalten der Verbindungen wird dieses Prinzip durchbrochen, s. beispielsweise beim $KMnO_4$, S. 171. Ammonium-, Alkylammonium- und analoge Verbindungen stehen aus Analogiegründen bei den Verbindungen und Phasen mit Metallen der 1. Hauptgruppe nach den entsprechenden Alkaliverbindungen.

Oxomanganverbindungen und Phasen mit Metallen der 1. Nebengruppe wurden entsprechend dem Gmelin-System bereits in den Bänden „Kupfer“ B3, S. 1242/5 und „Silber“ B4, S. 359/78 beschrieben. Aus diesem Grund finden sich im vorliegenden Band nur einige ergänzende Literaturhinweise, beispielsweise für das System Cu–Mn–O. Die quantitative Erfassung neuerer Literaturangaben über Oxomanganverbindungen und Phasen mit den Metallen Cu, Ag und Au erfolgt in späteren Ergänzungsbänden.

In den Kapiteln über Verbindungen und Phasen mit Metallen der 2. Haupt- und Nebengruppe werden zunächst die Systeme zwischen den Metalloxiden und Manganoxiden behandelt, anschließend daran die nach Mn-Oxidationsstufen geordneten Verbindungen und Phasen.

Am Anfang jedes größeren Kapitels befindet sich ein einführender Abschnitt mit allgemeinen Angaben über die entsprechenden Verbindungstypen. Diese Abschnitte wurden zum besseren Verständnis für ausländische Benutzer auch in englischer Sprache abgefaßt.

Oxomanganverbindungen mit Metallen der übrigen Gruppen des Periodensystems werden im nachfolgenden „Mangan“ C3 behandelt.

Frankfurt am Main, April 1975

Edith Schleitzer

Preface

The present volume "Mangan" C2 is a continuation of the previous volume "Mangan" C1 that was published in 1973; in the latter the hydrides, oxides, oxide hydrates, and hydroxides of manganese were presented.

Within the present context, subdivided in several major parts, oxomanganese ions and acids are discussed with a particular emphasis on MnO_4^{3-} , MnO_4^{2-} , MnO_4^- , and permanganic acid. Besides permanganic acid, $HMnO_4$, which has long been known to exist in aqueous solution, a crystalline species is known. On the basis of recent structural studies the latter is viewed as hexamanganato(VII) manganic(IV)acid, $(H_3O)_2[Mn(MnO_4)_6]$, (see p. 88). Subsequent to the chapter describing the formation of the various oxomanganese ions all physical and chemical data on these species are presented in context. This includes studies on those oxomanganese derivatives of the elements of the first two main and subgroup inasmuch as they are characteristic for the respective anions.

Compounds and phases with alkali metals are arranged in order of the oxidation state of Mn; within individual chapters the Gmelin system of the last place was adhered to. Exceptions are only mixed crystals which are discussed immediately following the presentation of the chemical behavior of the individual compounds, e. g., $KMnO_4$, p. 171, Ammonium, alkylammonium, and similar derivatives are presented following the corresponding alkali metal species.

Oxomanganese compounds and phases with the elements of the first transition group are found in "Kupfer" B3, p. 1242/5, and "Silber" B4, p. 359/78, respectively. Hence, only a few supplementary data are given in the present context, e. g., the system Cu-Mn-O. A comprehensive discussion of oxomanganese compounds and phases with the metals Cu, Ag, Au will follow in a subsequent volume.

The chapters on compounds and phases with the elements of the second main group and second transition group will begin with systems of manganese oxides — metal oxides; subsequently, compounds and phases (ordered according to the oxidation state of Mn) will be presented.

An introductory section illustrating some general aspects precedes each major chapter, see for instance p. 1, 50, 89, 111, 119, 136, and 278; these introductions are in German and English.

Oxomanganese compounds with the metals of the remaining groups of the Periodic Table will be dealt with in "Mangan" C3 which is to be published later.

Frankfurt am Main, April 1975

Edith Schleitzer

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page VI)

	Seite		Seite
2.10 Oxomanganionen und -säuren	1	Viskosität	23
Übersicht	1	Diffusion	24
2.10.1 Das Oxomanganat(V)-Ion MnO_4^-	2	Wärmekapazität	24
Bildung	2	Entropie	24
Elektronenkonfiguration. Ladungs-verteilung	2	Elektronenkonfiguration	25
Elektronenspinresonanz	3	Vorbemerkung	25
Molekelschwingungen	4	Grundzustand	25
Wellenzahlen	4	Anregungszustände	27
Schwingungsamplituden	5	Ladungsverteilung. Bindungsart	28
Coriolis-Kopplungskonstanten	5	Photoelektronenspektrum	30
Kraftkonstanten	5	Röntgenabsorption. Röntgenemission	30
Schwingungsspektrum	6	Kernmagnetische Resonanz	31
Absorptionsspektrum im nahen IR,		Struktur	32
Sichtbaren und UV	6	Molekelschwingungen	32
Vorbemerkung	6	Wellenzahlen	32
In Lösungen	6	Im elektronischen Grundzustand.	
In Alkalihydroxidschmelzen	7	IR- und Raman-Spektrum	32
In Kristallen	7	In elektronischen Anregungs-	
Fluoreszenz	9	zuständen	36
Elektrochemisches Verhalten	9	Schwingungsamplituden	37
Chemisches Verhalten	10	Coriolis-Kopplungskonstanten	38
2.10.2 Das Oxomanganat(VI)-Ion MnO_4^{2-}	11	Kraftkonstanten	39
Bildung	11	Dissoziationsenergie	40
Elektronenkonfiguration. Ladungs-verteilung. Bindungsart	11	Schwingungsspektrum	40
Elektronenspinresonanz	12	Absorptionsspektrum im Sichtbaren	
Struktur	13	und UV	40
Molekelschwingungen	13	Vorbemerkung	40
Wellenzahlen	13	In Lösungen	40
Im elektronischen Grundzustand.		In Kristallen	43
Raman- und IR-Spektrum	13	Berechnete Oszillatorenstärken	46
In elektronischen Anregungs-zuständen	14	Fluoreszenz	46
Schwingungsamplituden	15	Faraday-Effekt	46
Coriolis-Kopplungskonstanten	15	Ionensuszeptibilität	47
Kraftkonstanten	16	Elektrochemisches Verhalten	47
Schwingungsspektrum	16	Ionenbeweglichkeit. Überführungs-	
Absorptionsspektrum im nahen IR,		zahl	47
Sichtbaren und UV	16	Potentiale	48
In Lösungen	17	Kathodische Reduktion	49
In Alkalihydroxidschmelzen	18	Glimmlichtelektrolyse	50
In Mischkristallen	18	Chemisches Verhalten	50
Weitere Angaben	20	Vorbemerkung	50
Elektrochemisches Verhalten	20	Hydratation	50
Chemisches Verhalten	21	Verhalten in neutralen und sauren	
2.10.3 Das Oxomanganat(VII)-Ion MnO_4^{3-}	22	wässrigen Lösungen	51
Bildung	22	Verhalten in alkalischen Lösungen.	
		Elektronenübergänge	52
		Elektronenaustausch zwischen	
		MnO_4^{2-} und MnO_4^{-}	54
		Photochemische Zersetzung	56
		Radiochemische Zersetzung	56

	Seite		Seite
Verhalten bei Einwirkung von		NaMnO ₃	101
Ultraschall	59	Bildung und Herstellung	101
O-Isotopenaustausch zwischen MnO ₄ ⁻ und H ₂ O	59	Eigenschaften	101
Reaktion von MnO ₄ ⁻ mit Mn ²⁺ in wäßriger Lösung	60	Na ₂ Mn ₄ O ₇	103
Verhalten gegen Elemente	63	NaMn ₂ O ₁₂	103
Verhalten gegen anorganische Verbindungen	64	Na ₂ MnO ₃	104
Gegen H ₂ O ₂	64	Na ₄ MnO ₄	104
Gegen Stickstoff-Wasserstoff- und Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen	65	Natriumhydroxomanganate	105
Gegen Halogenverbindungen	66	Natriumperoxomanganate	105
Gegen Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen	68	K _{0.25} MnO ₂	106
Gegen Borerverbindungen	69	KMnO ₂	106
Gegen Cyanide und Thiocyanate	70	K ₂ Mn ₄ O ₇	106
Gegen Phosphor- und Arsenverbindung	70	K ₂ Mn ₄ O _{7,8} bis 8,0	107
Gegen Metall-Ionen	70	KMnO _{2,25} oder K ₄ Mn ₄ O ₉	107
Verhalten in Schmelzen	74	K ₂ MnO ₃	108
Verhalten gegen organische Verbindungen	75	K ₂ Mn ₄ O ₉	108
Allgemeines	75	Weitere Phasen	108
Kohlenwasserstoffe	76	Kaliumperoxomanganate	109
Alkohole und Aldehyde	78	RbMnO ₂	110
Ketone und Carbonsäuren	81	Rb ₂ Mn ₄ O ₇	110
Stickstoff- und Schwefelverbindungen	84	Rb ₂ Mn ₄ O _{7,8} bis 8,0	110
Weitere Angaben	85	RbMnO _{2,25} oder Rb ₄ Mn ₄ O ₉	111
2.10.4 Permangansäure	85	Rb ₂ MnO ₃	111
Herstellung der wäßrigen Lösung	86	Rb ₄ Mn ₇ O ₁₆	111
Eigenschaften der wäßrigen Lösung	87	Oxomanganate(V)	111
Kristallisierte Permangansäure	88	Allgemeines	111
2.11 Oxomanganverbindungen und -phasen mit Metallen	89	Li ₃ MnO ₄	112
Vorbemerkung	89	Na ₃ MnO ₄	112
2.11.1 Verbindungen und Phasen mit Metallen der 1. Hauptgruppe	90	Na ₃ MnO ₄ · n NaOH · 12H ₂ O	113
Alkaliverbindungen und Phasen mit Oxydationsstufen Mn ^{II} bis Mn ^{IV}	90	Na ₃ MnO ₄ · 7H ₂ O	115
Li _x Mn _{1-x} O	90	Na ₅ MnO ₅	115
LiMnO ₂ oder Li _{0.5} Mn _{0.5} O	92	K ₃ MnO ₄	115
Li ₂ Mn ₄ O ₃	94	Bildung und Herstellung	115
Li _x Mn _{3-x} O _y	94	Eigenschaften	117
LiMn ₅ O ₈ oder Li _{0.5} Mn _{2.5} O ₄	95	K ₃ MnO ₄ · n H ₂ O	118
LiMn ₂ O ₄	96	Rb ₃ MnO ₄	119
Li ₂ MnO ₃	96	Cs ₃ MnO ₄	119
Na _x MnO _{2+y}	97	Oxomanganate(VI)	119
Na _{0.20} MnO ₂	98	Allgemeines	119
Na _{0.40} MnO ₂	99	Li ₂ MnO ₄	121
Na _{0.44} MnO ₂	99	Na ₂ MnO ₄	121
Na _{0.70} MnO _{2+y}	100	K ₂ MnO ₄	124
		Herstellung	124
		Aus MnO ₂	124
		Aus Mangan und seinen Legierungen durch anodische Oxydation	127
		Aus K ₃ MnO ₄	128
		Aus KMnO ₄	128
		Thermodynamische Daten der Bildung	130
		Kristallstruktur	130
		Mechanische und thermische Eigenschaften	131

	Seite		Seite
Elektrische und magnetische Eigenschaften	131	Löslichkeit	176
Optische Eigenschaften	132	In anorganischen Lösungsmitteln	176
Chemisches Verhalten	132	In organischen Lösungsmitteln	182
Rb₂MnO₄	134	Wässrige Lösung	182
Cs₂MnO₄	134	Bildungsdaten	182
Oxomanganate(VI,VII)	135	Mechanische und thermische Eigenschaften	183
K₃(MnO₄)₂	135	Magnetische Eigenschaften	185
Rb₃(MnO₄)₂	136	Optische Eigenschaften	185
Oxomanganate(VII)	136	Elektrochemisches Verhalten	186
Allgemeines	136	Sorption	188
Lithiumpermanganat LiMnO₄ · 3H₂O	137	Chemisches Verhalten	189
Herstellung	137	Verwendung von KMnO₄	189
Physikalische Eigenschaften	138	Rubidiumpermanganat RbMnO₄	191
Chemisches Verhalten	139	Herstellung	191
Natriumpermanganat	140	Physikalische Eigenschaften	191
NaMnO₄ · nH₂O	140	Chemisches Verhalten	192
NaMnO₄ · 3H₂O	141	Caesiumpermanganat CsMnO₄	194
Bildung und Herstellung	141	Herstellung	194
Physikalische Eigenschaften	143	Kristallstruktur	195
Chemisches Verhalten	143	Mechanische und thermische Eigenschaften	196
NaMnO₄ · H₂O	146	Magnetische und elektrische Eigenschaften	196
Kaliumpermanganat KMnO₄	146	Optische Eigenschaften	197
Bildung und Herstellung	146	Chemisches Verhalten	197
Herstellung aus K₂MnO₄	146	Franciumpermanganat FrMnO₄	198
Herstellung aus Mangan und seinen Legierungen	149	Ammoniumpermanganat NH₄MnO₄	198
Weiterverarbeitung, Rein-darstellung	151	Herstellung	198
Thermodynamische Daten der Bildung	152	Physikalische Eigenschaften	199
Kristallographische Eigenschaften	153	Chemisches Verhalten	200
Polymorphie, Phasenumwandlung	153	Tetramethylammonium-permanganat (CH₃)₄NMnO₄	201
Kristallform, Kristallwachstum	153	Tetraäthylammonium-permanganat (C₂H₅)₄NMnO₄	202
Spaltbarkeit	153	Tetraphenyolphosphonium-permanganat (C₆H₅)₄PMnO₄	202
Mosaikstruktur	154	Tetraphenylarsonium-permanganat (C₆H₅)₄AsMnO₄	202
Kristallstruktur	154		
Gitterenergie, Gitterentropie	155		
Verwachsungen, Epitaxie	155		
Isomorphie	155		
Mechanische Eigenschaften	156		
Thermische Eigenschaften	156		
Magnetische Eigenschaften	157		
Elektrische Eigenschaften	159		
Optische Eigenschaften	160		
Chemisches Verhalten	161		
Thermische Zersetzung	161		
Photochemische Zersetzung	165		
Radiochemische Zersetzung	165		
Verhalten gegen Elemente	166		
Verhalten gegen Nichtmetall-verbindungen	168		
Verhalten gegen Metallverbindungen	170		
Mischkristalle	171		
2.11.2 Oxomanganverbindungen und -phasen mit Metallen der 1. Nebengruppe	202		
2.11.3 Oxomanganverbindungen und -phasen mit Metallen der 2. Hauptgruppe	203		
Das System BeO–Mn₃O₄	203		
Das System MgO–Mn-Oxide	203		
Überblick	203		
Zustandsdiagramm	203		
Mischkristalle (Mg,Mn)O	205		
Herstellung	205		
Kristallographische Eigenschaften	206		
Mechanische und thermische Eigenschaften	208		

	Seite
Optische Eigenschaften	209
Magnetische Eigenschaften	209
Katalytische Aktivität.	
Chemisorption	210
Lithiumhaltige Mischkristalle	210
Das System CaO-Mn-Oxide	212
Zustandsdiagramm	212
Mischkristalle (Ca,Mn)O	214
Das System CaO-MgO-MnO	215
Oxo- und Hydroxomangan(II)-Verbindungen	216
BaMnO ₂	216
Ba ₂ MnO ₃	216
Sr ₂ [Mn(OH) ₆]	216
Ba ₂ [Mn(OH) ₆]	216
Oxo- und Hydroxomangan(III)-Verbindungen	217
MgMn ₂ O ₄	217
Bildung und Herstellung	217
Polymorphie, Phasenumwandlung	218
Struktur und Bindung	218
Kationenverteilung	220
Dichte	221
Magnetische Eigenschaften	221
Elektrische Eigenschaften	221
Chemisches Verhalten	222
Mischkristalle Mg _x Mn _{3-x} O ₄	223
CaMn ₂ O ₄	224
Herstellung	224
Kristallographische und mechanische Eigenschaften	224
Magnetische und elektrische Eigenschaften	224
Optische Eigenschaften	225
Chemisches Verhalten	226
SrMn ₂ O ₄ und BaMn ₂ O ₄	226
Weitere Oxomangan(III)-Verbindungen	226
Hydroxomangan(III)-Verbindungen	227
Oxonangan(III,IV)-Verbindungen	227
Oxonangan(IV)-Verbindungen	227
Vorbemerkung	227
Verbindungen des Typs M ^{II} MnO ₃	228
MgMnO ₃ (?)	228
CaMnO ₃	228
Herstellung	228
Kristallographische Eigenschaften	229
Magnetische Eigenschaften	229
Elektrische Eigenschaften	232
Optische Eigenschaften	233
Chemisches Verhalten	233
Mischkristalle Ca _{1-x} Sr _x MnO ₃	233
Das System SrMnO _{3-x} -Mn ₃ O ₄	234
SrMnO _{3-x}	236
SrMnO ₃	238
BaMnO _{3-x}	240
BaMnO ₃	241
Das System Ba _{1-y} Sr _y MnO _{3-x}	245
Verbindungen des Typs M ₂ ^{II} MnO ₄	246
Mg ₂ MnO ₄	246
LiMg _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ oder Li ₂ MgMn ₃ O ₈	246
Ca ₂ MnO ₄	247
Herstellung	247
Kristallographische Eigenschaften	248
Dichte	248
Magnetische und elektrische Eigenschaften	248
Oxomangan(IV,V)-Phasen (?)	251
Weitere Oxomangan(IV)-Verbindungen	252
CaMn ₃ O ₇	252
Ca ₄ Mn ₃ O ₁₀	252
Ca ₃ Mn ₂ O ₇	253
2CaO · 3MnO ₂ · 1.5H ₂ O?	253
Mg ₆ MnO ₈	254
Oxonangan(IV,V)-Verbindungen	255
Oxonangan(V)-Verbindungen	256
SrMn ₂ O ₆ und BaMn ₂ O ₆	256
Sr ₂ (MnO ₄)OH	256
Sr ₂ (MnO ₄)OH · 2H ₂ O	257
Sr ₃ (MnO ₄) ₂ · Sr(OH) ₂	257
Ba ₃ (MnO ₄) ₂ und Ba ₃ (MnO ₄) ₂ · H ₂ O	258
Herstellung und Zusammensetzung	258
Eigenschaften	258
KSrMnO ₄ und KBaMnO ₄	259
NaBaMnO ₄	259
Hydroxylapatitformen	260
Sr ₅ (MnO ₄) ₃ OH	260
Ba ₅ (MnO ₄) ₃ OH	260
Halogenapatitformen M ₅ ^{II} (MnO ₄) ₃ X	261
Oxonangan(VI)- und -(VI,VII)-Verbindungen	262
SrMnO ₄	262
BaMnO ₄	262
Herstellung	262
Eigenschaften	264
Ba _{1-x} (H ₂ O) _x [Mn _{1-x} ^{VI} Mn _x ^{VII} O ₄]	265
Oxonangan(VII)-Verbindungen	265
Übersicht	265
Be(MnO ₄) ₂ · 5H ₂ O	267
Mg(MnO ₄) ₂ · nH ₂ O	267
Ca(MnO ₄) ₂ · nH ₂ O	269
Herstellung	269
Eigenschaften	269
Ca(MnO ₂) ₄ · 3Ca(OH) ₂ · 12H ₂ O (?)	271

Inhaltsübersicht	Seite	Inhaltsübersicht	Seite
Sr(MnO₄)₂ · nH₂O	271	Zn(Li_{1-x}Mn_{2-x})O₄	289
Herstellung	271	Li_{1-x}Zn²⁺Mn³⁺,Mn⁴⁺O₄	290
Eigenschaften	271	Li₂ZnMn₃O₈ bzw. LiZn_{0.5}Mn_{1.5}O₄	290
Ba(MnO₄)₂	273	Zn_{1-x}Mg_xMn₂O₄	292
Herstellung	273	Cd_{1-x}Mn_{3-x}O₄	292
Physikalische Eigenschaften	274	Herstellung	292
Thermische Zersetzung	275	Eigenschaften	293
Weitere Reaktionen	276	CdMn₂O₄	294
Verhalten der wässrigen Lösung	277	Herstellung	294
2.11.4 Verbindungen und Phasen mit Metallen der 2. Nebengruppe	278	Eigenschaften	294
Das System ZnO-Mn-Oxide	278	Cd₂Mg_{1-x}Mn₂O₄	295
Das System Zn(OH)₂-Mn(OH)₂	279	Oxomangan(IV)-Verbindungen	296
Die Systeme CdO-Mn-Oxide und Cd(OH)₂-Mn(OH)₂	280	ZnMnO₃	296
Oxomangan(II)-Verbindungen	280	Zn₂MnO₄	296
Oxomangan(III)-Verbindungen	281	CdMnO₃	296
Zn_xMn_{3-x}O_{4+y}	281	Cd₂Mn₃O₈	296
Herstellung	281	Weitere Mn^{IV}-Verbindungen und -Phasen	297
Kristallographische Eigenschaften	282	Oxomangan(VI)-Verbindungen	299
Magnetische und elektrische Eigenschaften	283	Oxomangan(VII)-Verbindungen	300
ZnMn₂O₄	285	Zn(MnO₄)₂ · 6H₂O	300
Bildung und Herstellung	285	Cd(MnO₄)₂ · 6H₂O	301
Physikalische Eigenschaften	286	[M(NH₃)₄](MnO₄)₂	301
Chemisches Verhalten	289	Quecksilberpermanganatverbindungen	302

Table of Contents

(Inhaltsverzeichnis s. S. I)

	Page		Page
2.10 Oxomanganese Ions and Acids..	1	Diffusion	24
Scope.....	1	Heat Capacity	24
2.10.1 The Oxomanganate(V) Ion MnO₄³⁻	2	Entropy	24
Formation	2	Electron Configuration	25
Electron Configuration. Charge Distribution	2	Preliminary Remarks	25
Electron Spin Resonance	3	Ground State	25
Molecular Vibrations	4	Excited States	27
Wave Numbers	4	Charge Distribution. Bond Type	28
Vibrational Amplitudes	5	Photoelectron Spectrum	30
Coriolis Coupling Constants	5	X-Ray Absorption. X-Ray Emission	30
Force Constants	5	Nuclear Magnetic Resonance	31
Vibrational Spectrum	6	Structure	32
Near IR, Visible, and UV Absorption Spectra	6	Molecular Vibrations	32
Preliminary Remark	6	Wave Numbers	32
In Solutions	6	In Electronic Ground State. IR and Raman Spectra	32
In Alkali Hydroxide Melts	7	In Excited Electronic States	36
In Crystals	7	Vibrational Amplitudes	37
Fluorescence	9	Coriolis Coupling Constants	38
Electrochemical Behavior	9	Force Constants	39
Chemical Reactions	10	Dissociation Energy	40
2.10.2 The Oxomanganate(VI)Ion MnO₄²⁻	11	Vibrational Spectrum	40
Formation	11	Visible and UV Spectrum	40
Electron Configuration. Charge Distribution. Bond Type	11	Preliminary Remarks	40
Electron Spin Resonance	12	In Solutions	40
Structure	13	In Crystals	43
Molecular Vibrations	13	Calculated Oscillator Strengths	46
Wave Numbers	13	Fluorescence	46
In Electronic Ground State. Raman and IR Spectra	13	Faraday Effect	46
In Excited Electronic States	14	Ionic Susceptibility	47
Vibrational Amplitudes	15	Electrochemical Behavior	47
Coriolis Coupling Constants	15	Ionic Mobility. Transference Number	47
Force Constants	16	Potentials	48
Vibrational Spectrum	16	Cathodic Reduction	49
Near IR, Visible, and UV Absorption Spectra	16	Glowlight Electrolysis	50
In Solutions	17	Chemical Reactions	50
In Alkali Hydroxide Melts	18	Introductory Remarks	50
In Solid Solutions	18	Hydration	50
Other Data	20	Reactions in Neutral and Acidic Aqueous Solutions	51
Electrochemical Behavior	20	Reactions in Alkaline Solutions. Electronic Transitions	52
Chemical Reactions	21	Electron Exchange between MnO ₄ ²⁻ and MnO ₄ ³⁻	54
2.10.3 The Oxomanganate(VII)Ion	22	Photochemical Decomposition	56
Formation	22	Radiochemical Decomposition	56
Viscosity	23	Reactions on Action of Ultrasonics	59
		O-Isotope Exchange between MnO ₄ ²⁻ and H ₂ O	59

Page	Page		
Reactions of MnO₄⁻ with Mn²⁺ in Aqueous Solution	60	Na₄MnO₄	104
Reactions with Elements	63	Sodium Hydroxomanganates	105
Reactions with Inorganic Compounds	64	Sodium Peroxomanganates	105
With H ₂ O ₂	64	K_{0.25}MnO₂	106
With Nitrogen-Hydrogen and Nitrogen-Oxygen Compounds	65	KMnO₂	106
With Halogen Compounds	66	K₂Mn₄O₇	106
With Sulfur, Selenium, and Tellurium Compounds	68	K₂Mn₄O_{7.8} to 8.0	107
With Boron Compounds	69	KMn_{2.25} or K₄Mn₄O₉	107
With Cyanides and Thiocyanates	70	K₂MnO₃	108
With Phosphorus and Arsenic Compounds	70	K₂Mn₄O₉	108
With Metal Ions	70	Other Phases	108
Behavior in Melts	74	Potassium Peroxomanganates	109
Reactions with Organic Compounds	75	RbMnO₂	110
General	75	Rb₂Mn₄O₇	110
Hydrocarbons	76	Rb₂Mn₄O_{7.8} to 8.0	110
Alcohols and Aldehydes	78	RbMnO_{2.25} or Rb₄Mn₄O₉	111
Ketones and Carboxylic Acids	81	Rb₂MnO₃	111
Nitrogen and Sulfur Compounds	84	Rb₄Mn₇O₁₆	111
Other Data	85	Oxomanganates(V)	111
2.10.4 Permanganic Acid	85	General	111
Preparation of Aqueous Solution	86	Li ₃ MnO ₄	112
Properties of Aqueous Solution	87	Na ₃ MnO ₄	112
Crystallized Permanganic Acid	88	Na ₃ MnO ₄ · n NaOH · 12 H ₂ O	113
2.11 Oxomanganese Compounds and Phases with Metals	89	Na ₃ MnO ₄ · 7 H ₂ O	115
Introductory Remarks	90	Na ₅ MnO ₅	115
2.11.1 Compounds and Phases with Main Group I Metals	90	K ₃ MnO ₄	115
Alkali Compounds and Phases with Oxidation States Mn ^{II} to Mn ^{IV}	90	Formation, Preparation	115
Li _x Mn _{1-x} O	90	Properties	117
LiMnO ₂ or Li _{0.5} Mn _{0.5} O	92	K ₃ MnO ₄ · n H ₂ O	118
Li ₂ Mn ₄ O ₇	94	Rb ₃ MnO ₄	119
Li _x Mn _{3-x} O _y	94	Cs ₃ MnO ₄	119
LiMn ₅ O ₈ or Li _{0.5} Mn _{2.5} O ₄	95	Oxomanganates(VI)	119
LiMn ₂ O ₄	96	General	120
Li ₂ MnO ₃	96	Li ₂ MnO ₄	121
Na _x MnO _{2+y}	97	Na ₂ MnO ₄	121
Na _{0.20} MnO ₂	98	K ₂ MnO ₄	124
Na _{0.40} MnO ₂	99	Preparation	124
Na _{0.44} MnO ₂	99	From MnO ₂	124
Na _{0.70} MnO _{2+y}	100	From Manganese and Its Alloys by Anodic Oxidation	127
NaMnO ₂	101	From K ₃ MnO ₄	128
Formation, Preparation	101	From KMnO ₄	128
Properties	101	Thermodynamic Data of Formation	130
Na ₂ Mn ₄ O ₇	103	Crystal Structure	130
NaMn ₇ O ₁₂	103	Mechanical and Thermal Properties	131
Na ₂ MnO ₃	104	Electrical and Magnetic Properties	131
K ₂ MnO ₄	104	Optical Properties	132
Cs ₂ MnO ₄	104	Chemical Reactions	132
Oxomanganates(VI, VII)	135	Rb ₂ MnO ₄	134
K ₃ (MnO ₄) ₂	135	Cs ₂ MnO ₄	134
Rb ₃ (MnO ₄) ₂	136		

Topic	Page	Topic	Page
Oxomanganates(VII)	136	Optical Properties	185
General	136	Electrochemical Behavior	186
Lithium Permanganate		Sorption	188
$\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	137	Chemical Reactions	189
Preparation	137	Uses of KMnO_4	189
Physical Properties	138	Rubidium Permanganate	191
Chemical Reactions	139	Preparation	191
Sodium Permanganate		Physical Properties	191
$\text{NaMnO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	140	Chemical Reactions	192
$\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	141	Caesium Permanganate CsMnO_4	194
Formation, Preparation	141	Preparation	194
Physical Properties	143	Crystal Structure	195
Chemical Reactions	143	Mechanical and Thermal Properties	196
$\text{NaMnO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	146	Magnetic and Electrical Properties	196
Potassium Permanganate KMnO_4	146	Optical Properties	197
Formation, Preparation	146	Chemical Reactions	197
Preparation from K_2MnO_4	146	Francium Permanganate FrMnO_4	198
Preparation from Manganese and Its Alloys	149	Ammonium Permanganate NH_4MnO_4	198
Working, Preparation in Pure State	151	Preparation	198
Thermodynamic Data of Formation	152	Physical Properties	199
Crystallographic Properties	153	Chemical Reactions	200
Polymorphism, Phase Trans- formation	153	Tetramethylammonium Permanganate $(\text{CH}_3)_4\text{NMnO}_4$	201
Crystal Form, Crystal Growth	153	Tetraethylammonium Permanganate $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NMnO}_4$	202
Cleavage	153	Tetraphenylphosphonium Permanganate $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PMnO}_4$	202
Mosaic Structure	154	Tetraphenylarsonium Permanganate $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsMnO}_4$	202
Lattice Structure	154	2.11.2 Oxomanganese Compounds and Phases with Metals of Subgroup I	202
Lattice Energy and Entropy	155	2.11.3 Oxomanganese Compounds and Phases of Main Group II. Metals	203
Intergrowth, Epitaxy	155	The $\text{BeO}-\text{Mn}_3\text{O}_4$ System	203
Isomorphism	155	The $\text{MgO}-\text{Mn-Oxides}$ System	203
Mechanical Properties	156	Review	203
Thermal Properties	156	Phase Diagram	204
Magnetic Properties	157	$(\text{Mg},\text{Mn})\text{O}$ Solid Solutions	205
Electrical Properties	159	Preparation	205
Optical Properties	160	Crystallographic Properties	206
Chemical Reactions	161	Mechanical and Thermal Properties	208
Thermal Decomposition	161	Optical Properties	209
Photochemical Decomposition	165	Magnetic Properties	209
Radiochemical Decomposition	165	Catalytic Activity	
Reactions with Elements	166	Chemosorption	210
Reactions with Nonmetal Com- pounds	168	Solid Solutions Containing Lithium	210
Reactions with Metal Com- pounds	170	The $\text{CaO}-\text{Mn-Oxides}$ System	212
Solid Solutions	171	Phase Diagram	212
Solubility	176	$(\text{Ca},\text{Mn})\text{O}$ Solid Solutions	214
In Inorganic Solvents	176	The $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{MnO}$ System	215
In Organic Solvents	182	Oxo- and Hydroxomanganese(II) Com- pounds	216
Aqueous Solution	182	BaMnO_2	216
Formation Data	182		
Mechanical and Thermal Pro- perties	183		
Magnetic Properties	185		

Page	Page		
Ba_2MnO_3	216	Sr_2MnO_4	251
$\text{Sr}_2[\text{Mn}(\text{OH})_6]$	216	Ba_2MnO_4	251
$\text{Ba}_2[\text{Mn}(\text{OH})_6]$	216	Compounds of the $\text{M}_3^{\text{II}}\text{MnO}_5$ Type	251
Oxo- and Hydroxomanganese(III) Compounds	217	Other Oxomanganese(IV) Compounds	252
MgMn_2O_4	217	CaMn_3O_7	252
Formation, Preparation	217	$\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$	252
Polymorphism, Phase Transformation	218	$\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$	253
Structure and Bond	218	$2\text{CaO} \cdot 3\text{MnO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$?	253
Cation Distribution	220	Mg_6MnO_8	254
Density	221	Oxomanganese(IV,V) Phases (?)	255
Magnetic Properties	221	Oxomanganese(V) Compounds	256
Electrical Properties	221	SrMn_2O_6 and BaMn_2O_6	256
Chemical Reactions	222	$\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$	256
$\text{Mg}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ Solid Solutions	223	$\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	257
CaMn_2O_4	224	$\text{Sr}_3(\text{MnO}_4)_2 \cdot \text{Sr}(\text{OH})_2$	257
Preparation	224	$\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$ and $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	258
Crystallographic and Mechanical Properties	224	Preparation and Composition	258
Magnetic and Electrical Properties	224	Properties	258
Optical Properties	225	KSrMnO_4 and KBaMnO_4	259
Chemical Reactions	226	NaBaMnO_4	259
SrMn_2O_4 and BaMn_2O_4	226	Hydroxyl Apatite Forms	260
Other Oxomanganese(III) Compounds	226	$\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3\text{OH}$	260
MgMnO_3 (?)	226	$\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{OH}$	260
$\text{Hydroxomanganese(III)} \text{ Compounds}$	227	Halogen Apatite Forms $\text{M}_5^{\text{II}}(\text{MnO}_4)_3\text{X}$	261
Oxomanganese(III,IV) Compounds	227	Oxomanganese(VI) and -(VI,VII)	
Oxomanganese(IV) Compounds	227	Compounds	262
Preliminary Remark	227	SrMnO_4	262
Compounds of the $\text{M}^{\text{II}}\text{MnO}_3$ Type	228	BaMnO_4	262
MgMnO_3 (?)	228	Preparation	262
CaMn_3O_7	228	Properties	264
Preparation	228	$\text{Ba}_{1-x}(\text{H}_2\text{O})_x[\text{Mn}_{1-2x}^{\text{VI}}\text{Mn}_{2x}^{\text{VII}}\text{O}_4]$	265
Crystallographic Properties	229	Oxomanganese(VII) Compounds	265
Magnetic Properties	229	Review	265
Electrical Properties	232	$\text{Be}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	267
Optical Properties	233	$\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	267
Chemical Reactions	233	$\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	269
$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Solid Solutions	233	Preparation	269
The $\text{SrMn}_{3-x}-\text{Mn}_3\text{O}_4$ System	234	Properties	269
SrMn_{3-x}	236	$\text{Ca}(\text{MnO}_2)_4 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (?)	271
SrMn_3	238	$\text{Sr}(\text{MnO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	271
BaMn_{3-x}	240	Preparation	271
BaMn_3	241	Properties	271
The $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y-\text{MnO}_{3-x}$ System	245	$\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$	273
Compounds of the $\text{M}_2^{\text{II}}\text{MnO}_4$ Type	246	Preparation	273
Mg_2MnO_4	246	Physical Properties	274
$\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ or $\text{Li}_2\text{MgMn}_3\text{O}_8$	246	Thermal Decomposition	275
Ca_2MnO_4	247	Other Reactions	276
Preparation	247	Reactions in Aqueous Solution	277
Crystallographic Properties	248		
Density	248		
Magnetic and Electrical Properties	248		

2.11.4 Compounds and Phases with Metals of the Subgroup II

The $\text{ZnO}-\text{Mn}$ Oxides System

The $\text{Zn}(\text{OH})_2-\text{Mn}(\text{OH})_2$ System

CdO-Mn Oxides and

Cd(OH)₂-Mn(OH)₂ Systems