

Gmelin Handbuch
der Anorganischen Chemie

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

8th Edition

Mn Mangan

D2

Koordinationsverbindungen 2

Mit 54 Figuren

BEARBEITER
(AUTHORS)

Helga Demmer, Ingeborg Hinz, Hannelore Keller-Rudek,
Karl Koeber, Helga Köttelwesch, Dietrich Schneider

FORMELREGISTER
(FORMULA INDEX)

Ursula Hettwer

REDAKTEURE
(EDITORS)

Helga Demmer, Ingeborg Hinz, Hannelore Keller-Rudek,
Elisabeth Koch-Bienemann, Hildegard List, Edith Schleitzer-Rust

HAUPTREDAKTEUR
(CHIEF EDITOR)

Edith Schleitzer-Rust

System-Nummer 56



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1980

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

DIE LITERATUR IST BIS ENDE 1978 AUSGEWERTET,
IN MANCHEN FÄLLEN DARÜBER HINAUS

LITERATURE CLOSING DATE: END OF 1978
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 3-540-93419-7 Springer-Verlag · Heidelberg · New York

ISBN 0-387-93419-7 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 1980

Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH, Wiesbaden

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

BEGRÜNDET VON

Leopold Gmelin

ACHTE AUFLAGE BEGONNEN

im Auftrag der Deutschen Chemischen Gesellschaft
von R. J. Meyer

FORTGEFÜHRT VON

E. H. E. Pietsch und A. Kotowski
Margot Becke-Goehring

HERAUSGEGEBEN VOM

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie
der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissen-
schaften
Direktor: Ekkehard Fluck



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1980

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 (Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holtent), Dr. G. Broja (Bayer AG, Leverkusen), Prof. Dr. G. Fritz (Universität Karlsruhe), Prof. Dr. N. N. Greenwood (University of Leeds), Prof. Dr. R. Hoppe (Universität Gießen), Prof. Dr. R. Lüst (Präsident der Max-Planck-Gesellschaft, München), Dr. H. Moell (BASF-Aktiengesellschaft, Ludwigshafen), Prof. Dr. E. L. Muetterties (University of California, Berkeley, California), Prof. Dr. H. Nöth (Universität München), Prof. Dr. A. Rabenau (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart), Prof. Dr. Dr. h.c. mult. G. Wilke (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr)

DIREKTOR

Prof. Dr. Dr. h.c. Ekkehard Fluck

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. Krücker, 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, Dr. K. Beeker, Dr. W. Behrendt, Dr. L. Berg, Dipl.-Chem. E. Best, 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, Dr. R. Froböse, J. Füssel, Dipl.-Ing. N. Gagel, Dipl.-Chem. H. Gedschold, E. Gerhardt, Dr. U. W. Gerwarth, M.-L. Gerwien, Dipl.-Phys. D. Gras, Dr. V. Haase, H. Hartwig, B. Heibel, Dipl.-Min. H. Hein, G. Heinrich-Sterzel, A. Heise, H.-P. Hente, H. W. Herold, U. Hettwer, Dr. I. Hinz, Dr. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. K. Holzapfel, Dipl.-Chem. W. Karl, H.-G. Karrenberg, Dipl.-Phys. H. Keller-Rudek, Dipl.-Phys. E. Koch, Dr. E. Koch, Dipl.-Chem. K. Koerber, Dipl.-Chem. H. Kottelwesch, R. Kolb, E. Kranz, Dipl.-Chem. I. Kreuzbichler, Dr. A. Kubny, Dr. P. Kuhn, M. Langer, M.-L. Lenz, Dr. A. Leonard, Dipl.-Chem. H. List, H. Mathis, K. Mayer, E. Meinhard, Dr. P. Merlet, K. Meyer, M. Michel, K. Nöring, C. Pielenz, E. Preißer, I. Rangnow, Dipl.-Phys. H.-J. Richter-Ditten, Dipl.-Chem. H. Rieger, E. Rieth, E. Rudolph, G. Rudolph, Dipl.-Chem. S. Ruprecht, Dipl.-Chem. D. Schneider, Dr. F. Schröder, Dipl.-Min. P. Schubert, Dipl.-Ing. H. M. Somer, E. Sommer, Dr. P. Stieß, M. Teichmann, Dr. W. Töpfer, U. Trautwein, Dr. B. v. Tschirschnitz-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, K. Wolff, Dr. A. Zelle, U. Ziegler

FREIE MITARBEITER (CORRESPONDENT MEMBERS OF THE SCIENTIFIC STAFF)

Dr. I. Kubach, Dr. J. F. Rounsaville, Dr. K. Rumpf, Dr. R. P. Taylor, Dr. U. Trobisch

EM. WISSENSCHAFTLICHES MITGLIED

(EMERITUS MEMBER OF THE INSTITUTE)

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

AUSWÄRTIGE WISSENSCHAFTLICHE MITGLIEDER

(CORRESPONDENT MEMBERS OF THE INSTITUTE)

Prof. Dr. Hans Bock

Prof. Dr. Dr. Alois Haas, Sc.D. (Cantab.)

Preface

The first volume in this series, "Mangan" D1, describes the manganese complexes with water, alcohols, aldehydes, ketones, ethers, and oxygen heterocycles. "Mangan" D2 continues the description of manganese complexes. It begins with the compounds of carboxylic acids and carboxylic acid derivatives. Both the complexes and the salts are described. A large part is devoted to the manganese formates and acetates, compounds whose magnetic properties have been extensively investigated in recent years. Manganese(III) acetate is used as a starting material for other manganese(III) compounds and in organic chemistry as an oxidizing agent. The complexes and salts with dicarboxylic acids, such as oxalic acid and malonic acid, and the hydroxycarboxylic acids, such as gluconic acid, tartaric acid, and citric acid, are then described. Much of the work on these compounds is of recent origin. Complexes with N-heterocyclic carboxylic acids, aminocarboxylic acids, and amine-N-polycarboxylic acids will be described in a later volume.

The second part of the volume treats the cyanomanganates, the cyanonitrosylmanganates, the cyanato, thiocyanato, and selenocyanato complexes of manganese. The carbonyl and isonitrile complexes are not included. They will be placed as organomanganese compounds in other volumes.

Brief reviews at the beginning of major chapters, in English and in German, point out important compounds and properties. A formula index for carboxylic acids and carboxylic acid derivatives, placed at the end of the book, directs the reader to the pertinent pages.

Frankfurt/Main, July 1980

Edith Schleitzer-Rust

Vorwort

Mit dem Band „Mangan“ D2 wird die Beschreibung der Mangankomplexe fortgesetzt. In der Lieferung „Mangan“ D1 sind Komplexverbindungen mit H_2O , Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Äthern und O-Heterocyclen behandelt. Im vorliegenden Band werden zunächst Verbindungen mit Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten beschrieben, d.h. in diesem Kapitel sind nicht nur Komplexe, sondern auch Salze der Carbonsäuren erfaßt. Einen größeren Abschnitt nimmt die Beschreibung der Manganformiate und -acetate ein, deren magnetisches Verhalten in neuerer Zeit sehr eingehend untersucht wurde. Mangan(III)-acetat findet in der organischen Chemie als Oxidationsmittel Verwendung. Es eignet sich gut als Ausgangsmaterial für weitere Mn^{III} -Verbindungen. – Ausführliche neuere Untersuchungen liegen auch über Komplexe mit einigen Dicarbonsäuren (Oxalsäure, Malonsäure) und Hydroxycarbonsäuren (Gluconsäure, Weinsäure, Citronensäure) vor. Komplexe mit Carbonsäure von N-Heterocyclen, Aminocarbonsäuren und Amin-N-polycarbonsäuren werden in einem folgenden Band dieser Reihe beschrieben.

Im zweiten Teil des vorliegenden Bandes werden Cyanomanganatkomplexe einschließlich der Cyanonitrosylmanganate beschrieben, im Anschluß daran Cyanato-, Thiocyanato- und Selenocyanatkomplexe des Mangans. Nicht erfaßt sind Carbonylkomplexe und Isonitrilkomplexe, die bei den metallorganischen Verbindungen in besonderen Bänden beschrieben werden.

Übersichtsartikel in englischer und deutscher Sprache am Anfang jedes größeren Kapitels geben Hinweise auf die wichtigsten Verbindungen und ihre besonderen Eigenschaften. Ein Formelregister am Schluß des Bandes soll dem Benutzer das Auffinden der Verbindungen mit Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten erleichtern.

Frankfurt am Main
Juli 1980

Edith Schleitzer-Rust

Table of Contents

(Inhaltsverzeichnis s. S. IX)

	Page
Coordination Compounds of Manganese (Continued)	
9 Complexes and Salts of Carboxylic Acids and Their Derivatives.	1
Preliminary Remarks	1
9.1 Compounds with Monocarboxylic Acids.	1
9.1.1 With Formic Acid HCOOH	1
Review in English	1
Manganese(II) Formates	2
Complexes in Solution	2
Mn(HCOO) ₂	3
Formation. Preparation	3
Physical Properties	3
Chemical Reactions.	4
Mn(HCOO) ₂ · 2 H ₂ O	7
Formation. Preparation	7
Crystallographic Properties. Density	8
Heat Capacity. Debye Temperature	10
Magnetic Properties	12
Review in English	12
Optical Properties	21
Chemical Reactions.	22
Mn(DCOO) ₂ · 2 D ₂ O	26
Mn ^{II} Compounds of the M ₂ [Mn(HCOO) ₄] · n H ₂ O Type	26
Manganese(III) Formates	26
Complexes in Solution	26
Mn ₃ (HCOO) ₉ · 2 H ₂ O	27
K ₂ {Mn ^{II} (H ₂ O) ₂ [Mn ^{III} O(HCOO) ₉] ₂ }	27
9.1.2 With Acetic Acid CH ₃ COOH.	29
Review in English	29
Manganese(II) Acetates	30
Complexes in Solution	30
Mn(CH ₃ COO) ₂	31
Formation. Preparation	31
Physical Properties	32
Chemical Reactions.	33
The Mn(CH ₃ COO) ₂ · H ₂ O System.	34
Mn(CH ₃ COO) ₂ · 4 H ₂ O	34
Preparation	34
Crystallographic, Thermal, Electrical Properties	35

	Page
Magnetic Properties	37
Optical Properties	44
Chemical Reactions.	46
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	47
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	47
Aqueous and Nonaqueous Solutions of Manganese(II) Acetate	47
Physical Properties	47
Electrochemical Behavior	48
Chemical Reactions.	49
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$ System	50
Other Mn^{II} Compounds with Acetic Acid and Systems with $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	52
Manganese(III) Acetates.	55
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	55
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	58
Uses of Manganese(III) Acetate	60
"Manganese Tetraacetate"	61
9.1.3 With Monohalogenoacetic Acids	61
9.1.4 With Dichloroacetic Acid	62
9.1.5 With Trihalogenoacetic Acids	63
9.1.6–9.1.8 With Other Derivatives of Acetic Acid	64
9.1.9 With Propionic Acid and Its 3-Halogeno Derivatives	65
9.1.10 With Pivalic Acid	68
9.1.11 With Butyric Acid	68
9.1.12 With Pentanoic Acid	69
9.1.13 With Hexanoic Acid	69
9.1.14 With Other Saturated Monocarboxylic Acids	70
$\text{Mn}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$	70
General Preparation and Properties	70
$\text{Mn}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2$ (= Palmitate) and $\text{Mn}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ (= Stearate)	76
9.1.15 With Unsaturated Aliphatic Monocarboxylic Acids	82
9.1.16 With Cinnamic Acid and Its Derivatives	83
9.1.17 With Benzoic Acid and Its Derivatives	83
9.1.18 With 2-Furancarboxylic Acid	85
9.2 Compounds with Di- and Polycarboxylic Acids	85
9.2.1 With Oxalic Acid	85
Mn^{II} Compounds	85
Review in English.	85
$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{2-2n}$ Complexes in Solution	86

	Page
MnC_2O_4	89
Preparation. Formation	89
Physical Properties	90
Chemical Reactions.	91
$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	94
$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	95
Formation and Preparation	95
Crystallographic Properties	97
Physical Properties	98
Chemical Reactions.	99
Solubility and Enthalpy of Solution.	101
Aqueous Solutions of Manganese(II) Oxalate	103
Oxalatomanganates(II)	104
Mn^{III} Compounds.	107
Review in English.	107
Trioxalatomanganates(III)	108
$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ -Ion. Formation and Properties in Solution	108
$\text{H}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	111
Isolated Compounds	112
Dioxalato-diaquomanganates(III).	116
Other Oxalato Manganese(III) Complexes.	120
Mn^{IV} Compounds	122
9.2.2 With Malonic Acid	125
Mn^{II} Compounds	125
Mn^{III} Complexes in Solution	128
Isolated Mn^{III} Complexes	130
9.2.3 With Benzylmalonic Acid	136
9.2.4 With Succinic Acid	136
9.2.5 With Other Saturated Dicarboxylic Acids of $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ Type.	137
9.2.6 With 2,2'-Oxydiacetic Acid and Analogous Compounds	138
9.2.7 With Unsaturated Dicarboxylic Acids	139
9.2.8 With Phthalic Acid and Derivatives.	141
9.2.9 With Terephthalic Acid	143
9.2.10 With 2,2'-Biphenyldicarboxylic Acid.	143
9.2.11 With Tricarboxylic Acids	144
9.2.12 With Benzenehexacarboxylic Acid.	144
9.2.13 With Other Polycarboxylic Acids	144

	Page
9.3 Compounds with Hydroxy and Oxocarboxylic Acids	145
Review in English	145
9.3.1 With Hydroxy and Oxo Derivatives of Monocarboxylic Acids	146
With Glycolic Acid	146
With Mandelic Acid	149
With Benzilic Acid	150
With Lactic Acid	151
With Other Derivatives of Hydroxypropanoic Acid	153
With Glyceric Acid	153
With 2-Oxopropanoic Acid	154
With 2,3-Dihydroxybutanoic Acid	155
With D-Gluconic Acid	155
With Salicylic Acid	158
With Halogeno- and Nitrosalicylic Acids	161
With Other Derivatives of 2-Hydroxybenzoic Acid	164
With Dihydroxybenzoic Acids	165
With Trihydroxybenzoic Acid	166
9.3.2 With Hydroxy and Oxo Derivatives of Di- and Polycarboxylic Acids	166
With Tartronic Acid	166
With Malic Acid	167
With Tartaric Acid	169
Mn ^{II} Compounds	169
Mn ^{III} and Mn ^{IV} Complexes in Solution	174
Isolated Mn ^{III} Complexes	175
With Oxobutanedioic Acid	178
With 3-Oxopentanedioic Acid	178
With D-Glucaric Acid	179
With Citric Acid	180
Mn ^{II} Complexes in Solution	180
Isolated Mn ^{II} Complexes	182
Mn ^{III} Complexes	184
With Isocitric Acid	185
With Polycarboxylic Acids of Dihydropyran Derivatives	186
9.4 Compounds with Carboxylic Acid Esters	186
9.4.1 With Methyl Formate	186
9.4.2 With Ethyl Acetate	187
9.4.3 With Methyl 2-Formylpropionate	189
9.4.4 With Ethyl Acetoacetate and Its Phenyl Derivatives	189
9.4.5 With Isooctyl Acetoacetate	190
9.4.6 With Diethyl Malonate	190

	Page
9.4.7–9.4.8 With Esters of Oxobutanedioic and Oxopentanedioic Acids	191
9.4.9 With 2-Oxocyclopentane 1,3-bis(oxoethylacetate)	192
9.4.10 With Salicylic Acid Esters	192
9.4.11 With Ethyl-2-Aryl-3-oxo-5-phenyl-4-pentynoates	193
9.4.12 With Esters of Phthalic Acid	194
9.4.13 With Polymers of Carboxylic Acid Esters	194
With Poly- β -keto Esters	194
9.4.14 With Polymers of 2-Propinyl Acrylate and Methacrylate	195
9.5 Compounds with Carboxylic Acid Chlorides and Anhydrides	196
9.5.1 With Benzoyl Chloride	196
9.5.2 With Acetic Anhydride	196
10 Cyanomanganate Complexes	196
Preliminary Remarks in English	196
10.1 Cyanomanganates(I)	197
Review in English	197
10.1.1 The $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{5-}$ Ion	197
10.1.2 $\text{Na}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	199
10.1.3 $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	199
10.1.4 Other Hexacyanomanganates(I)	202
10.2 Cyanomanganates(II)	202
Review in English	202
10.2.1 The $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ Ion	203
Formation, General Data	203
Physical Properties	204
Electrochemical Behavior and Chemical Reactions	206
10.2.2 $\text{H}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	208
10.2.3 $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot n \text{H}_2\text{O}$	208
10.2.4 $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	210
10.2.5 $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	210

	Page
10.2.6 Compounds of the $M_2Mn[Mn(CN)_6]$ Type	215
10.2.7 Alkaline Earth Hexacyanomanganates(II)	216
10.2.8 Other Cyanomanganates(II)	216
10.3 Cyanomanganates(II, III)?	217
10.4 Cyanomanganates(III)	218
Review in English	218
10.4.1 The $[Mn(CN)_6]^{3-}$ Ion	219
General. Formation	219
Structure. Electron Configuration	219
Electronic Absorption Spectrum; Ligand Field Parameters	221
Other Physical Properties	223
Electrochemical Behavior	223
Chemical Reactions	225
10.4.2 $Na_3[Mn(CN)_6] \cdot 3 H_2O$	228
10.4.3 $Na_6[(CN)_5MnOMn(CN)_5] \cdot 3 H_2O?$	229
10.4.4 $KMn^{II}[Mn^{III}(CN)_6]$	229
10.4.5 $K_3[Mn(CN)_6]$	229
Preliminary Remarks	229
Formation. Preparation.	230
Crystallographic Properties. Density	232
Magnetic Properties	234
Optical Properties	236
Chemical Reactions	238
10.4.6 $K_3[Mn(CN)_5OH]_5 (?)$ and $K_2[Mn(CN)_5H_2O] \cdot KCN (?)$	239
10.4.7 $K_6[(CN)_5MnOMn(CN)_5] \cdot KCN$	240
10.4.8 $Rb_3[Mn(CN)_6] \cdot$	243
10.4.9 $Cs_2Li[Mn(CN)_6]$	244
10.4.10 $M_3^{II}[Mn(CN)_6]_2$	245
10.4.11 $M_3^{II}[Mn(CN)_6]_2 \approx 6 H_2O$	246
10.4.12 $M_3^{II}[Mn(CN)_6]_2 \cdot 15 H_2O$	246
10.4.13 Other Hexacyanomanganates(III)	247
10.5 Cyanomanganate(IV)	248
Review in English	248

	Page
10.6 Cyanonitrosylmanganates	252
Review in English	252
10.6.1 Pentacyanonitrosyl Complexes	253
The $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ Ion	253
Electronic Structure and Spectrum. Bonding.	253
Structure. Vibrations. Force Field.	256
Electrochemical Behavior of $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ Ion in Solution.	258
Chemical Reactions of $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ Ion in Solution	259
$\text{H}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$	262
$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$	263
$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	265
$(\text{NH}_4)_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	267
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$	268
Organophosphonium Compounds	268
$\text{Zn}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	270
$\text{Mn}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]_2$	271
The $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ Ion	271
Structure and Bonding	271
Electrochemical and Chemical Behavior	275
$\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$	276
$\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$	276
$\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$	277
Organoammonium- and Organophosphonium Compounds	277
$\text{Zn}[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$	278
$\text{Ag}_2[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$	279
10.6.2 Other Cyanonitrosyl Complexes	279
11 Cyanato, Thiocyanato, and Selenocyanato Complexes	281
11.1 Tetracyanatomanganate(II)	281
11.2 Thiocyanato Complexes	282
11.2.1 $[\text{Mn}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(n-2)-}$ Ions.	282
11.2.2 Hexathiocyanatomanganates(II)	285
The $[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$ Ion	285
Alkali and Ammonium Salts	287
Tetraalkylammonium Salts	287
Quinolinium Salt	288
11.2.3 Tetrathiocyanatomanganates(II)	289
11.2.4 Other Thiocyanato Complexes	292

	Page
11.3 Selenocyanato Complexes	293
11.3.1 $[\text{Mn}(\text{NCSe})_n]^{(n-2)-}$ - Ions	293
11.3.2 Hexaselenocyanatomanganates(II)	293
11.3.3 Tetraselenocyanatomanganates(II)	295
11.3.4 Thiocyanato-selenocyanatomanganates(II)	296
Formula Index	298
Table of Conversion Factors	306

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page I)

	Seite
Koordinationsverbindungen des Mangans (Fortsetzung)	1
9 Komplexe und Salze von Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten	1
Vorbemerkungen	1
9.1 Verbindungen mit Monocarbonsäuren	1
9.1.1 Mit Ameisensäure	1
Übersicht	1
Mangan(II)-formiate	2
Komplexe in Lösung	2
$Mn(HCOO)_2$	3
Bildung und Darstellung	3
Physikalische Eigenschaften	3
Chemisches Verhalten	4
$Mn(HCOO)_2 \cdot 2 H_2O$	7
Bildung und Darstellung	7
Kristallographische Eigenschaften, Dichte	8
Wärmekapazität, Debye-Temperatur	10
Magnetische Eigenschaften	12
Übersicht	12
Optische Eigenschaften	21
Chemisches Verhalten	22
$Mn(DCOO)_2 \cdot 2 D_2O$	26
Mn ^{II} -Verbindungen des Typs $M_2[Mn(HCOO)_4] \cdot nH_2O$	26
Mangan(III)-formiate	26
Komplexe in Lösung	26
$Mn_3(HCOO)_9 \cdot 2 H_2O$	27
$K_2\{Mn^{II}(H_2O)_2[Mn_3^{III}O(HCOO)_9]_2\}$	27
9.1.2 Mit Essigsäure	29
Übersicht	29
Mangan(II)-acetate	30
Komplexe in Lösung	30
$Mn(CH_3COO)_2$	31
Bildung und Darstellung	31
Physikalische Eigenschaften	32
Chemisches Verhalten	33
Das System $Mn(CH_3COO)_2-H_2O$	34
$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4 H_2O$	34
Darstellung	34
Kristallographische, thermische, elektrische Eigenschaften	35

	Seite
Magnetische Eigenschaften	37
Optische Eigenschaften	44
Chemisches Verhalten.	46
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	47
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	47
Wäßrige und nichtwäßrige Lösungen von Mangan(II)-Acetat	47
Physikalische Eigenschaften	47
Elektrochemisches Verhalten.	48
Chemisches Verhalten.	49
Das System $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$	50
Weitere Mn^{II} -Verbindungen mit Essigsäure und Systeme mit $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	52
Mangan(III)-acetate.	55
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	55
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	58
Verwendung von Mangan(III)-acetat	60
„Mangantetraacetat“	61
9.1.3 Mit Monohalogenessigsäuren	61
9.1.4 Mit Dichloressigsäure	62
9.1.5 Mit Trihalogenessigsäuren.	63
9.1.6 bis 9.1.8 Mit weiteren Essigsäurederivaten	64
9.1.9 Mit Propionsäure und 3-Halogenpropionsäuren	65
9.1.10 Mit 2,2-Dimethylpropionsäure (Pivalinsäure)	68
9.1.11 Mit Buttersäure	68
9.1.12 Mit Pentansäure (Valeriansäure)	69
9.1.13 Mit Hexansäure (Capronsäure)	69
9.1.14 Mit weiteren gesättigten Monocarbonsäuren	70
$\text{Mn}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$	70
Allgemeine Darstellung und Eigenschaften.	70
$\text{Mn}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2$ (= Palmitat) und $\text{Mn}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ (= Stearat)	76
9.1.15 Mit ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren	82
9.1.16 Mit Zimtsäure und deren Derivaten	83
9.1.17 Mit Benzoessäure und deren Derivaten	83
9.1.18 Mit 2-Furancarbonsäure	85
9.2 Verbindungen mit Di- und Polycarbonsäuren	85
9.2.1 Mit Oxalsäure	85
Mn^{II} -Verbindungen	85
Übersicht	86
$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{2-2n}$ -Komplexe in Lösung	86