

# Die erste Entdeckung ging fast unter

Mangan und seine zunehmende Bedeutung

Wolfgang Hasenpusch, Universität Siegen

Abbildung 1:  
Hauptminerale  
des Mangans:  
Pyrolusit, MnO  
(links) sowie  
Manganit,  
MnO(OH).



Den ersten Arbeiten zur Entdeckung dieses Elements schenkte die Fachwelt zunächst so wenig an Beachtung, dass es zum zweiten Mal entdeckt werden musste. Schon die zahlreichen farbigen Verbindungen mit den unterschiedlichen Oxidationsstufen faszinieren Schüler und Studenten sowie auch Zauberkünstler. Ohne dieses Element und seinen Verbindungen gäbe es keine Spezialstähle, Katalysatoren und auch keine Batterien. Sollte sich die Mobilität auf der Strombasis durchsetzen, dann wird Mangan in den Kraftfahrzeug-Akkus zum Metall der Zukunft.

## Der Autor



Prof. Dr. Wolfgang Hasenpusch hält eine Honorar-Professur an der Universität Siegen in industrieller anorganischer Chemie mit den Schwerpunkten Innovationsmanagement, Recycling und Bionik. Das weite Spektrum an bearbeiteten Themen resultiert aus der vielfachen Dozenten-Tätigkeit am Deutschen Institut für Betriebswirtschaft, den Schulen der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI) sowie Universitäten.

## Eine Entdeckung kommt langsam in Fahrt

Der österreichische Arzt und Chemiker Ignatius Gottfried Kaim (1746-1778) beschrieb 1770 in seiner Dissertation „De metallis dubiis“ als erster die Herstellung des metallischen Mangans durch Reduktion von Braunstein mit zerriebener Aktivkohle. Das Resultat charakterisierte er als brüchiges, bläulich-weißes glänzendes, Eisen-freies Metall, dessen Bruchstücke in allen Farben schillerten [1].

Diese Entdeckung des außergewöhnlich früh verstorbenen Wissenschaftlers und seine Publikation verzeichnete nur eine geringe Reichweite.

Auf Anregung des bekannten deutsch-schwedischen Pharmazeuten und Chemikers wie auch Entdeckers mehrerer Elemente (Ba, Cl, F, Mo, P, O, N, W) und zahlreicher Verbindungen Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) isolierte und analysierte der schwedische Chemiker Johan Gottlieb Gahn (1745-1818) das Mangan aus dem Braunstein in gleicher Weise, wie es Ignatius G. Kaim vier Jahre vor ihm tat [2].

Der Name „Mangan“ leitet sich von dem alten lateinischen Begriff „manganesia nigra“ für

Braunstein ab, der bereits auf den römischen Gelehrten Plinius (24-79 n. Chr.) zurückgeht [3].

Als der britische Metallurge Robert Forester Mushet (1811–1891) 1856 zeigte, dass Zusätze von Mangan eine Massenproduktion von Stahl im „Bessemers-Verfahren“ (Durchblasen von Luft durch Roheisen-Schmelze in einem zylindrischen Feuerfest-Tiegel) ermöglicht, stieg der Bedarf in nur wenigen Monaten zu großen Mengen an.

Mit dem 1866 vom englischen Chemiker und Publizisten Walter Weldon (1832-1885) entwickelten Verfahren zur Chlor-Gewinnung durch Braunstein erlangte das Element noch weitere technische Bedeutung [4]:  

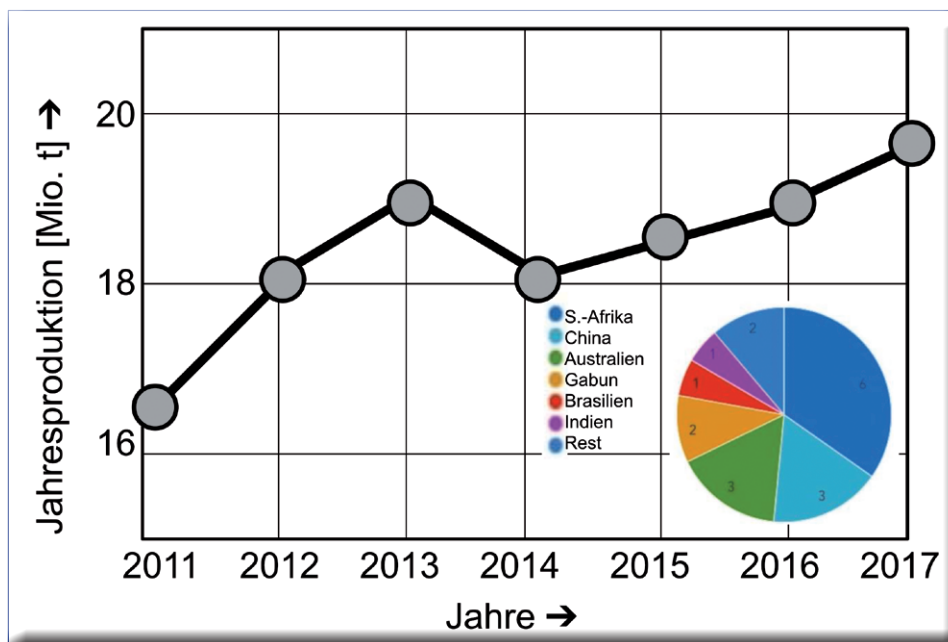
$$\text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$

Das Verfahren wurde letztlich durch die Chlorkalk-Elektrolyse abgelöst.

### Vorkommen und Verarbeitung

Mangan ist auf der Erde ein häufiges Element, in der kontinentalen Erdkruste kommt es mit einem Gehalt von 0,095 % ähnlich häufig vor, wie Phosphor oder Fluor [5]. Mangan ist nicht gediegen als Metall, sondern stets in Verbindungen zu finden, neben Mangansilikaten und Mangancarbonat vor allem in Oxiden. Häufige Mangan-Mineralien sind Braunsteine,  $\text{MnO}_{1,7}$  bis  $\text{MnO}_2$ , sowie Mineralien mit den geologischen Bezeichnungen „Pyrolusit“,  $\text{MnO}$ , „Manganit“,  $\text{MnO(OH)}$  (Abbildung 1), „Hausmannit“,  $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$ , „Braunit“,  $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_6(\text{O}_8|\text{SiO}_4)$ , „Rhodochrosit“,  $\text{Mn}(\text{CO}_3)$  und das seltener zu findende Rhodonit,  $(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{SiO}_3$ .

Etwa 75 % der bekannten Ressourcen an Mangan liegen in der Kalahari-Savanne Südafrikas. Auch in der Ukraine, Brasilien, Australien, Indien, Gabun und China befinden sich größere Mangan-Vorkommen. Größte Mangan-Förderstaaten sind Australien, China und Südafrika, wobei die Weltgesamtförderung 2009 bei 10,8 Mio. t lag. In den Folgejahren stieg sie auf



20 Mio. t an (Abbildung 2) [6]. Mit dem Ausbau der Elektromobilität erwarten Börsianer noch einen wesentlich höheren Mangan-Abbau.

Da genügend Mangan-Vorkommen zur Verfügung stehen, werden hoffentlich Pläne ad acta gelegt, in Meerestiefen von ca. 5000 m die Manganknollen vom Meeresboden zu kratzen (Abbildung 3). Denn selbst wenn die Bergung technisch und wirtschaftlich gelänge, die Zerstörung der Bodenbiotope hätte fatale Folgen [7]. Die etwa Hühnerei-großen Manganknollen enthalten im Mittel 27 % Mangan, 15 % Eisen sowie Spuren von jeweils unter 1 % an Kupfer, Kobalt, Zink und Nickel.

Abbauwürdige Erze müssen derzeit Mangan-Gehalte zwischen 35 und 55 % aufweisen. Sie werden im Tagebau oder im Kammerbau-Verfahren unter Tage gewonnen.

Abbildung 2: Weltweite Mangan-Produktion.

Das Titelbild dieser CLB illustriert als Comic das Aufsammeln von Manganknollen vom Meeresgrund...



Abbildung 3: Manganknollen auf dem Meeresboden des Pazifik (A; Foto: USGS) und Schnitt durch eine Manganknolle (B).

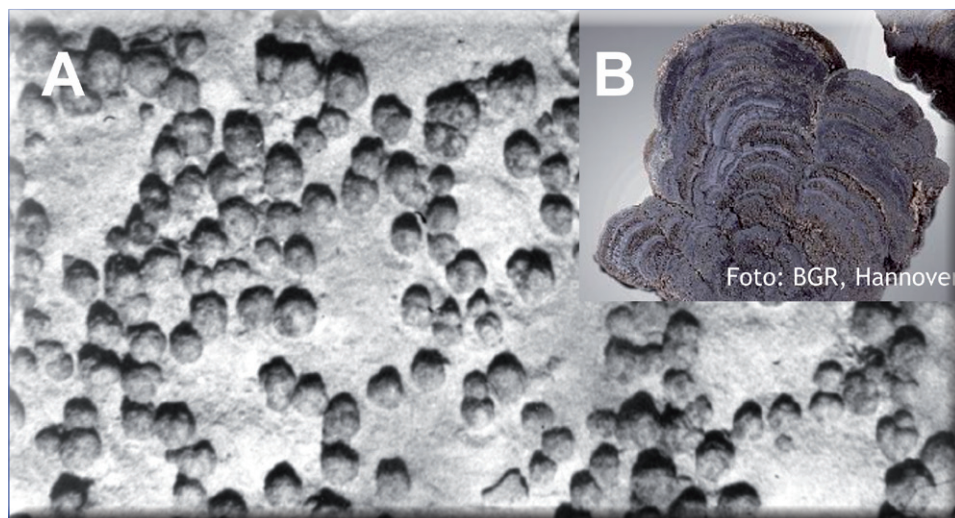
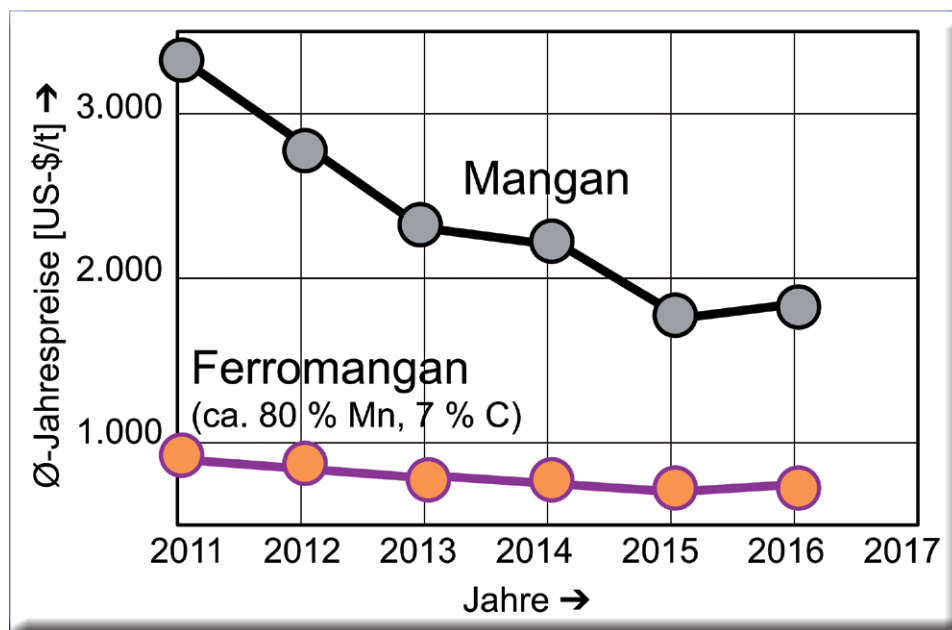




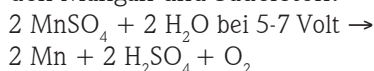
Abbildung 4: Elektrolytisch abgeschiedenes Mangan-Metall.

Abbildung 5: Weltmarkt-Preise für Mangan und Ferromangan.



Durch Reduktion mit Kohlenstoff lässt sich technisch kein reines Mangan gewinnen, da sich stabile Carbide, insbesondere  $Mn_7C_3$ , als Nebenprodukte bilden.

Reines Mangan ist am wirtschaftlichsten über den hydrometallurgischen Schritt der Elektrolyse zugänglich. Aus einer reinen Mangansulfat-Lösung entstehen bei 5 bis 7 Volt an Edelstahl-Elektroden Mangan und Sauerstoff:



Das Mangan an den Stahl-Kathoden hat ein recht narbiges Aussehen mit Anlauffarben (Abbildung 4).

Seit dem Preispeak im Jahre 2008 gab der Manganpreis bis Mitte 2016 rund 60 Prozent nach. Bis zum Januar 2017 konnte sich der Preis in einer rasanten Aufwärtsbewegung wieder deutlich erholen, gab jedoch im Jahresverlauf wieder leicht nach. Einen analogen Verlauf auf niedrigerem Niveau zeigt die Preisentwicklung des Ferromangans (Abbildung 5) [8, 9].

### Mangan, seine Legierungen und Verbindungen

Mangan ist ein silberweißes, hartes, sehr sprödes Übergangsmetall. Unter seinen Legierungen hat das Ferromangan mit 78 % Mangan-Anteil eine besondere Bedeutung. Unter den Verbindungen dominieren die Oxide, Halogenide und das Sulfat sowie das Permanganat.

#### Mangan

Mangan ist ein isotopenloses sprödes Metall mit der Ordnungszahl 25 und dem Atomgewicht 54,938044. Die Elektronen-Konfiguration  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$  erklärt die Stabilität der zweiwertigen Verbindungen, aber auch die Möglichkeit, bis zur siebenfach positiven Ionisierung durch Elektronen-Abgabe zu gelangen. Schmelz- und Siedepunkt liegen bei  $1246^\circ\text{C}$  bzw. bei  $2100^\circ\text{C}$ , deutlich niedriger als beim Eisen mit

$1538$  und  $3000^\circ\text{C}$ . Die Dichten von Mangan und Eisen liegen mit  $7,43$  und  $7,87 \text{ g/cm}^3$  jedoch relativ dicht beieinander.

Mangan fällt im Vergleich zu anderen Metallen durch besondere Element-Strukturen auf [3]: Bis  $727^\circ\text{C}$  ist die  $\alpha$ -Mangan-Struktur mit einer verzerrten kubischen, 58 Atome enthaltenden Elementarzelle thermodynamisch stabil. Zwischen  $727^\circ\text{C}$  und  $1095^\circ\text{C}$  folgt beim Aufheizen eine kubische  $\beta$ -Mangan-Struktur mit 20 Mangan-Atomen pro Elementarzelle. Erst oberhalb von  $1095^\circ\text{C}$  wandelt sich die Mangan-Struktur in eine kubisch-flächenzentrierte, dichteste Atomkugel-Packung, die sich schließlich bei  $1133^\circ\text{C}$  bis zum Schmelzpunkt in eine kubisch-raumzen-

trierte Struktur umlagert (Abbildung 6).

Mangan-Legierungen

Während reines Mangan nur in sehr geringem Umfang zum Einsatz kommt, dienen gut 90 % des geförderten Mangans als Legierungen, wie Ferromangan, Spiegeleisen oder Silicomangan der Stahlindustrie. Mangan wirkt im Stahl desoxidierend, entschwefelnd sowie Härte steigernd. Gleichzeitig erhöht sich die Löslichkeit von Stickstoff in Mangan-Stählen, was die Austenit-Bildung fördert. Austenit ist ein wichtiger härtender Gefüge-Bestandteil vieler nichtrostender Stähle.

Handelsübliches Ferromangan enthält etwa 75 bis 82 % Mangan und ca. 7 % Kohlenstoff. Schmelzpunkt und Dichte belaufen sich auf ca. 1250 °C bzw. 7,1 g/cm<sup>3</sup>. Geringere Mangan-Gehalte sind in Spiegeleisen (Mn 6-30 %, C 4-5 %) und in Stahlisen (Mn 2-6 %, C 3-4 %) zu finden. Ferromangan dient hauptsächlich als Legierungszusatz zur Herstellung anderer Eisenlegierungen und manganhaltiger Stähle [10].

Silicomangan-Legierungen mit etwa 65 % Mangan und 17 % Silizium kommen bei der Desoxidation von Manganstählen zum Einsatz.

In Kupfer- und Aluminium-Legierungen erhöht das Mangan Festigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Verformbarkeit. Die Legierung „Manganin“ (83 % Cu, 12 % Mn, 5 % Ni) beispielsweise besitzt einen niedrigen elektrischen Temperatur-Koeffizienten, was für den Einsatz in elektrischen Messgeräten Vorteile bietet [3, 11].

Mangan-Verbindungen

Mangan-Verbindungen sind in vielen Oxidationsstufen anzutreffen. Am stabilsten sind zwei-, drei- und vierwertige Manganverbindungen. Die niedrigeren Stufen sind vor allem in Komplexen zu finden, die höheren in Verbindungen mit Sauerstoff. Die meisten Verbindungen des Mangans sind als organschädigend (H 373) beschrieben

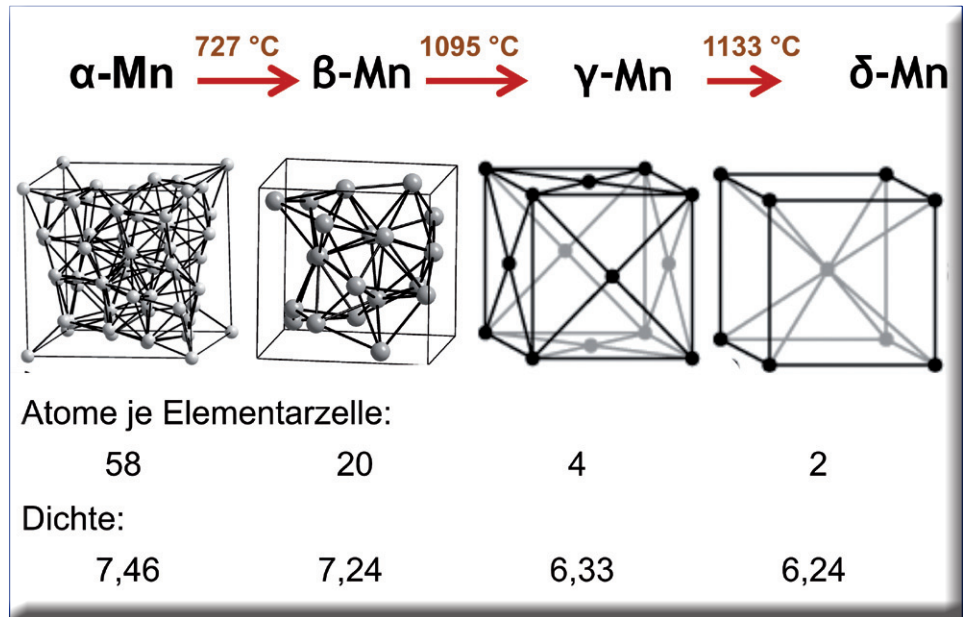


Abbildung 6: Temperaturabhängige Modifikationen des Mangan-Metalls.

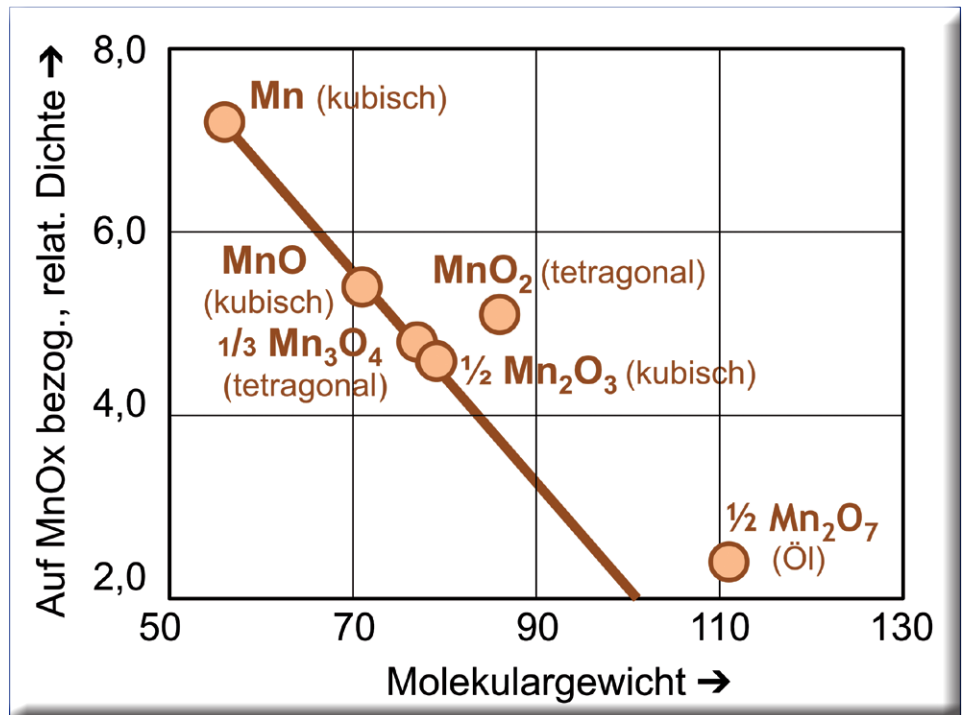


Abbildung 7: Relative Dichte der Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Oxide.

und mit dem Gefahrstoff-Piktogramm GHS 08 für chronische Giftigkeit belegt (Abbildung 9).

Das wichtigste Manganoxid ist der Braunstein, MnO<sub>2</sub>. Schon die Ägypter verwendeten ihn in Ihren Pigmenten und Gläsern. Heute läuft seine Synthese über die Elektrolyse von Mangansulfat, MnSO<sub>4</sub>, ab.

Bei Temperaturen von über 450 °C zersetzt sich der Braunstein zu Mangan(III)-oxid, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oberhalb von 600 °C unter weiterer Sauerstoff-Abgabe zu Mangan(II, III)-oxid, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mit 72 % Mangan.

Abbildung 7 zeigt den Dichte-Verlauf der Manganoxide in Relation zum Molekulargewicht, be-

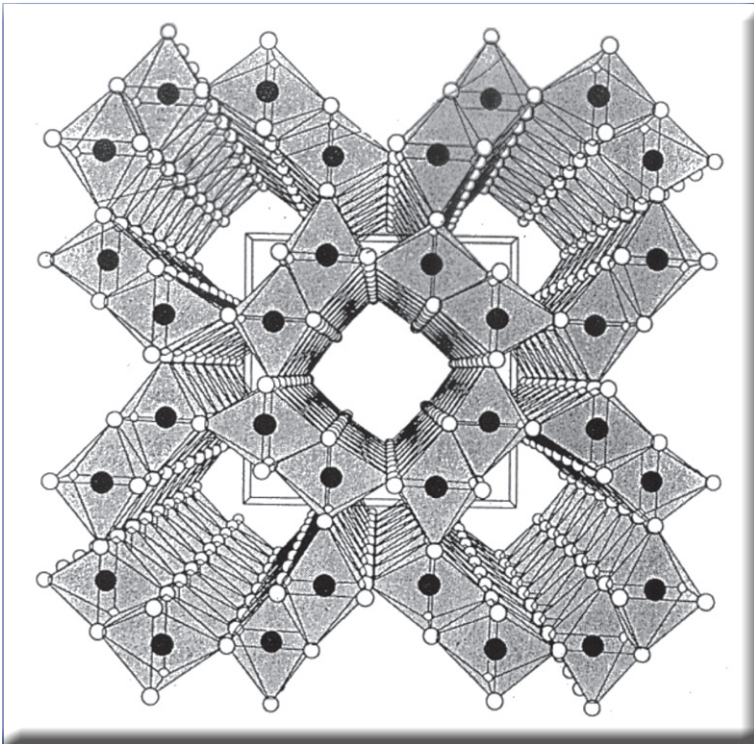


Abbildung 8:  
Tunnel-  
Kristallstruktur  
des Braunsteins,  
 $\text{MnO}_2$ .

zogen auf  $\text{MnO}_n$ . Die Dichte des Braunsteins liegt nicht auf der Geraden der übrigen Oxide. Abweichend von den übrigen Manganoxiden zeichnet sich die  $\text{MnO}_2$ -Kristallgitter-Struktur [12] durch Tunnelröhren aus (Abbildung 8).

In Synthese und Recycling von Manganverbindungen spielt das Mangansulfat eine große Rolle, das in mehreren Hydrat-Varianten vorliegt. In der Natur kommt Mangan(II)-sulfat als das Mineral „Mallardit“,  $\text{MnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ “ vor. Für die Dichte des Tetrahydrats sind in der Literatur

zwei verschiedene Werte zu finden [13, 14]. Die Dichte der Mangansulfat-Hydrate in Relation zu den entsprechenden Molekulargewichten zeigt Abbildung 9. Dabei ließe sich auch die Dichte für das Pentahydrat abschätzen.

Aus den Oxiden sind auch die Manganacetate mit Essigsäure darstellbar, wobei die Verbindungen vom zwei- und dreiwertigen Mangan sehr unterschiedliche Molekülstrukturen zeigen (Abbildung 10).

Zur Synthese der Mangan(II)-halogenide eignet sich das in Wasser fast unlösliche Mangan(II)-carbonat, das wiederum über das Mangansulfat mit Soda herstellbar ist:



Den unsteten Verlauf von Schmelzpunkt und Dichte der Mangan(II)-halogenide zeigt die Abbildung 11.

Eine sehr bekannte Mangan-Verbindung aus der Ausbildung und der Analytik ist das Kaliumpermanganat, in dem das Mangan seine höchste Oxidationsstufe +7 repräsentiert und daher ein sehr starkes Oxidationsmittel darstellt [15]. Es vermag Sulfide in Sulfate zu oxidieren, Chloride zu Chlor, Alkohole in Aldehyde umzusetzen oder in der Hitze auch ganz zu zerstören. Glykole beispielsweise reagieren exotherm bis zur Flammen-Erscheinung. Kaliumpermanganat zersetzt sich, ohne vorher zu schmelzen, bei 240 °C. Seine Herstellung erfolgt elektrolytisch über anodische Oxidation aus Braunstein.

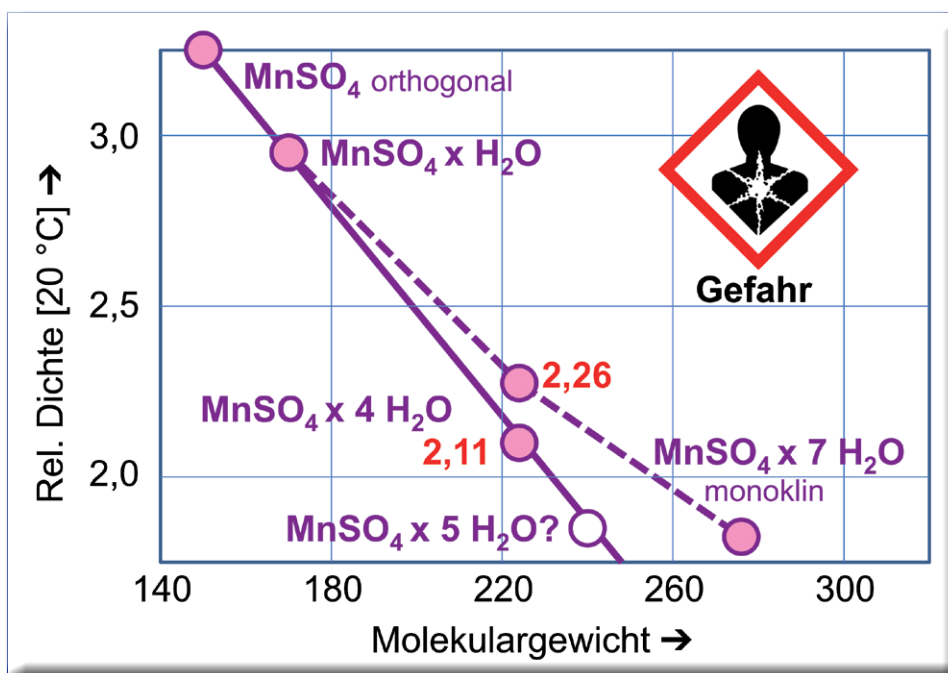
Die farblichen Veränderungen vom intensiv violetten Permanganat(VII) bis zur farblosen Mangan(II)-Lösung sind bereits seit dem 17. Jhd.

bekannt. Die Bezeichnung „Mineralisches Chamäleon“ für das Permanganat geht auf den Entdecker des Sauerstoffs sowie anderer Elemente und Verbindungen, C. W. Scheele zurück (Abbildung 12). Der Chemiker Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849) führte das Mangan-Chamäleon seinem Freund, dem „Dichter-Fürsten“ Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832) vor, der den Versuch auch in seiner Farbenlehre verarbeitete.

Das Experiment basiert auf der schrittweisen Reduktion des violetten Permanganat-Ions (Oxidationsstufe +VII) über +VI (grün), +V (blau), +IV (braun) zum fast farblosen zweiwertigen  $\text{Mn}^{2+}$ .

Trägt man die Dichten der Alkalipermanganate gegen ih-

Abbildung 9: Dichte der Mangansulfat-Hydrate in Relation zu ihren Molekulargewichten.



re Molekulargewichte auf, so erhält man eine Gerade, von der nur die Ammonium- und die Rubidium-Verbindung geringfügig abweichen (Abbildung 13).

Die Löslichkeit der Alkali-Permanganate steigt mit der Temperatur stark an, so dass eine halb-logarithmische grafische Darstellung die Unterschiede von der Natrium- zur Cäsium-Verbindung gut sichtbar macht. Das Silberpermanganat zeigt sich allerdings als noch schwerer in Wasser löslich als das Cäsiumsalz (Abbildung 14).

Dass organische Kationen mit dem Permanganat Explosionen auslösen können, zeigen Erfahrungen im Umgang mit Alkylammoniumpermanganat, wie z. B. mit dem in Wasser sehr schwer löslichen Tetramethylammoniumpermanganat,  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{MnO}_4^-$ . Die Verbindung explodierte beim Entnehmen aus einem Glasfrittenfilter mit einem Metallspatel [16].

Wie von vielen dreiwertigen Metallen so existiert auch eine neutrale Acetylacetonat-Komplexverbindung vom Mangan(III)-Kation. Mangan(III)-acetylacetonat ist ein schwarzes, kristallines, in Wasser unlösliches Pulver, das zur Oxidation von Phenolen,  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen und Thiolen verwendet wird [17]. Die nicht beschriebene Dichte ist durch Interpolation der Dichten anderer analoger Verbindungen zugänglich (Abbildung 15).

Ein weiteres interessantes Mangan-Derivat ist das Manganocen, ein brauner, oberhalb von 158 °C rosafarbener Feststoff mit ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften. Er entsteht aus Natriumcyclopentadienyl und Mangan(II)-Chlorid in Ethylenglycoldimethylether:  
 $\text{MnCl}_2 + 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{-Na} \rightarrow (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn} + 2 \text{NaCl}$ .

Im Festkörper liegt Manganocen in einer polymeren Struktur vor, in der jedes Mangan von drei Cyclopentadienyl-Liganden umgeben ist. Bei 134 °C, der Néel-Temperatur, wechselt Manganocen vom Antiferro-Magnetismus zu einem starken Ferromagnetismus von 5,81 Bohrschen Magnetonen [18].

Der Schmelzpunkt des Manganocens von 175 °C liegt in Relation zum Molekulargewicht mit den analogen Verbindungen anderer Metalle auf einer Geraden. Gilt das auch für die Dichte, so ist sie zu 1,39 g/cm<sup>3</sup> extrapolierbar (Abbildung 16).

## Anwendungen

Mangan ist weit mehr als ein Werkstoff zum Härten von Stahl, der seit 1816 dem Eisen im industriellen Maßstab beilegiert wird. Immerhin nutzten schon die Spartaner manganhaltiges Eisen zur Herstellung ihrer Waffen.

90 % bis 95 % des erzeugten Mangans bzw. Ferromangans gehen zwar heute in die Eisen-

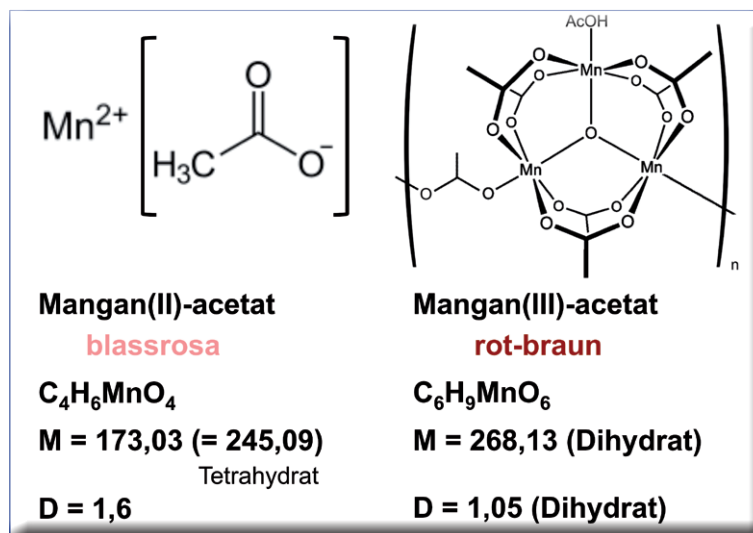


Abbildung 10: Molekül-Strukturen und Eigenschaften von Mangan(II)- und Mangan(III)-acetat.

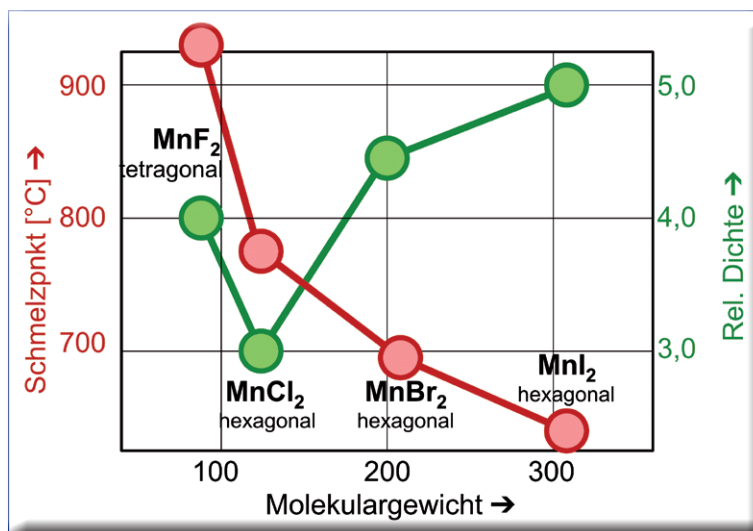
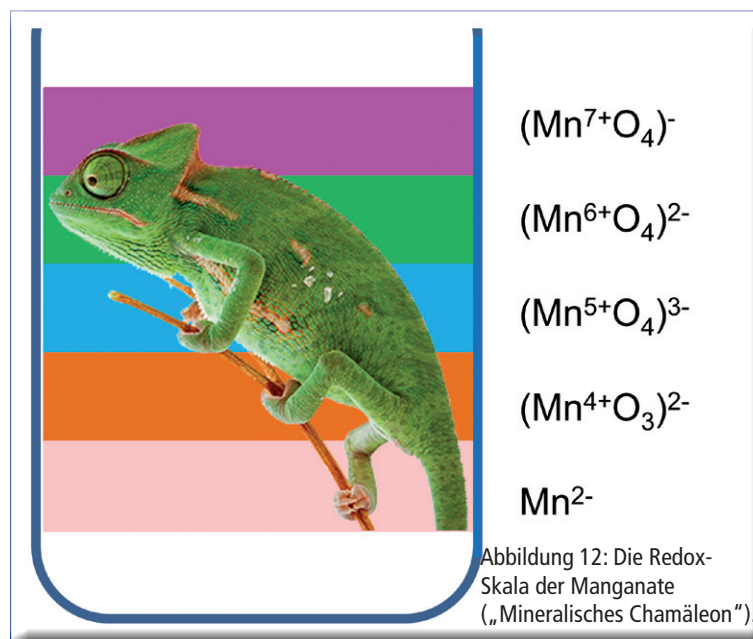


Abbildung 11: Schmelzpunkte und Dichten der Mangan(II)-halogenide in Relation zum Molekulargewicht.



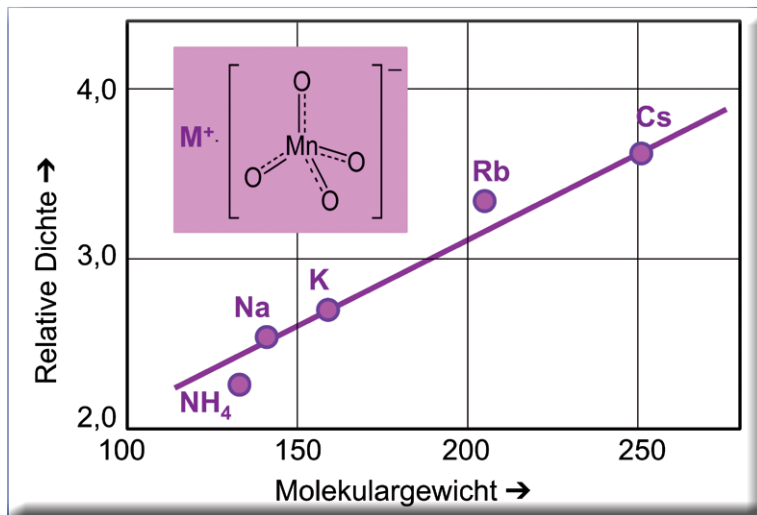
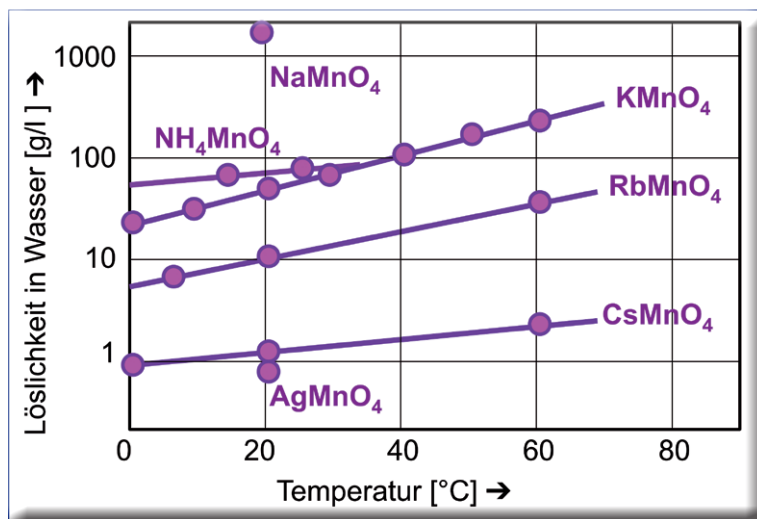
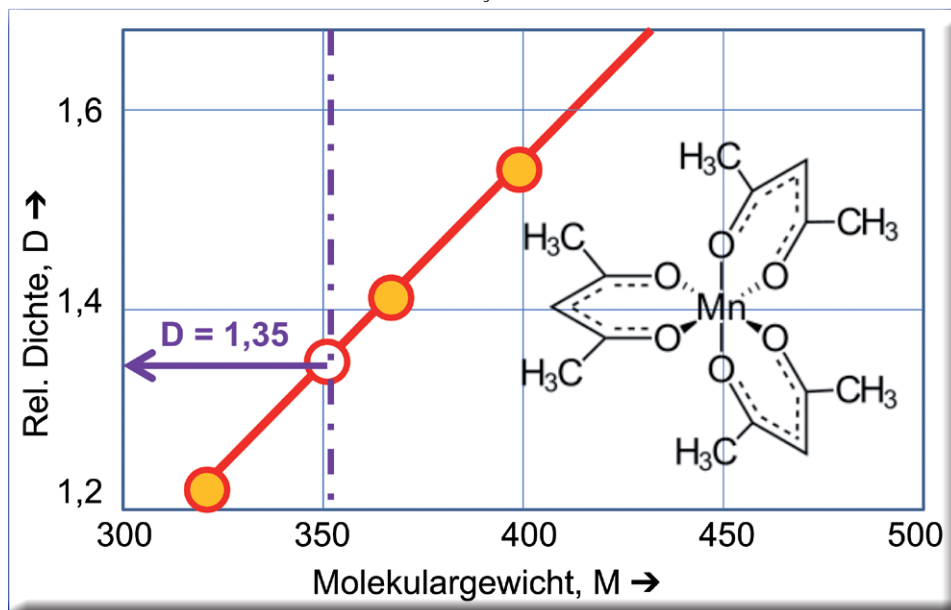


Abbildung 13: Dichten der Ammonium- und Alkalipermanganate.

Abbildung 14: Löslichkeit der Alkali-Permanganate.

Abbildung 15: Extrapolation der Dichte für Mn(acac)<sub>3</sub> aus bekannten Dichten analoger Verbindungen.

Stahl- und Sonderwerkstoff-Herstellung, im Einsatz von farbigen Mangan-Pigmenten können wir das Metall jedoch 17 000 Jahre zurückverfolgen. Schon in der Antike verwendeten die Ägypter und Römer Manganverbindungen zur Färbung und Entfärbung in der Glasherstellung.

In Trockenbatterien (Abbildung 17) dient Mangandioxid (Braunstein) als Oxidationsmittel, und bei der Farberstellung kommen weiterhin Mangan-Verbindungen zum Einsatz [19].

Bekannte Mangan-Pigmente [20] sind:

- „Manganblau“, ein Bariumsulfat/manganat-Mischkristall
- „Manganbraun“, ein Mangan(III)-oxidhydrat
- „Mangangrün“ aus Bariummanganat
- „Manganschwarz“ aus zermahlenden Mangan-Erzen
- „Manganviolett“ aus Manganphosphat.

Das violette Manganphosphat,  $\text{MnPO}_4$ , kommt als seltenes Mineral „Purpurit“ sowie in der qualitativen Analyse als Phosphorsalz-Perle vor.

Das Recycling von Mangan aus verbrauchten Batterien und Pigment-Farben liegt noch zugunsten einer Sondermüll-Entsorgung im Argen.

### Mangan-Nachweise

In den Industrie-Laboratorien laufen die Mangan-Analysen in der Regel über Atomabsorptions-Spektroskopie (AAS), Induktionsgekoppeltes Plasma (ICP) oder Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA). Vereinzelt spielt aber auch noch die saure oder alkalische Oxidation mit Peroxodisulfat ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ), oder Bleioxid,  $\text{PbO}_2$  bzw. Brom zum violetten Permanganat eine Rolle [21].

Das Permanganat lässt sich aus alkalischer Lösung mit Pyridin extrahieren. Aus Stahl-Proben

kann Mangan mit Thiocyanat aus neutraler Lösung in Anwesenheit von Fluorid mit Butylphosphat/ Diethylether (3:2) isoliert werden.

Geringe Mangan-Mengen lassen sich auch als Permangan-säure aus 10-molarer Schwefel-säure in Anwesenheit von  $\text{KIO}_4$  quantitativ abdestillieren [22].

Fotometrische Nachweise sind mit Formaldoxim, Natrium-Diethyldithiocarbaminat oder Triethanolamin beschrieben [23].

Die farblichen Eigenschaften des Permanganats ermöglichen quantitative Redox-Titrationen ohne Indikator. Bei dieser „Manganometrie“ oder „Permanganometrie“ dient eine

eingestellte Kaliumpermanganat-Lösung als Maßlösung zum Titrieren. Das Permanganat wird so lange reduziert und entfärbt, bis der Titrationsendpunkt erreicht ist. Nach weiterer Permanganat-Zugabe färbt sich die Analysen-Lösung dauerhaft rotviolett [24].

### Zaubern mit Permanganat

Schon einer der bekanntesten Chemiker ließ sich durch die Faszination der chemischen Zauberkunststücke von Schaustellern auf Jahrmärkten zu seiner späteren Berufung führen. Trotz Abbruch von Schule und Apotheker -Lehre revolutionierte der verkannte Schüler Justus Liebig 1803-1873 aus Darmstadt die Welt der Chemie. Die Magie der Chemie mit ihren Zauberkunststücken hat schon so manche Jungen und Mädchen auf die Welt der Stoffe und Verbindungen neugierig gemacht.

### Feuer aus dem Nichts

Es dauert in der Regel nur 10 bis 15 Sekunden nach Beträufeln eines Kaliumpermanganat-Häufchens mit Glycerin, bis eine Flamme unter Knistern herausschießt. Das Glycerin muss jedoch etwas Wasser enthalten, damit die Reaktion starten kann. Die Oxidation des Glycerins läuft stark exotherm ab.

### Rotwein, Wasser, Milch

Es reichen nur wenige Kristallstücke von Kaliumpermanganat, festgeklebt an der Spitze eines Zauberstabes, um damit rührend in einem Wasserglas eine violette, dem Rotwein ähnliche Farbe zu erzeugen.

Im weiteren Schritt soll der „Rotwein“ mit „Wasser“ verdünnt werden. Bei diesem Vorgang verschwindet die violette Farbe total. In dem hinzu gegossenen Wasser befand sich allerdings gelöste Oxalsäure, ein Reduktionsmittel, das Permanganat in das farblose Mangan(II)-Kation überführt:



Da Mangandioxid als Zwischenstufe allerdings sehr schwerlöslich ist und damit keine wasserklare Lösung ergäbe, ist die Oxalsäure noch mit Mineralsäure zu ergänzen, damit die

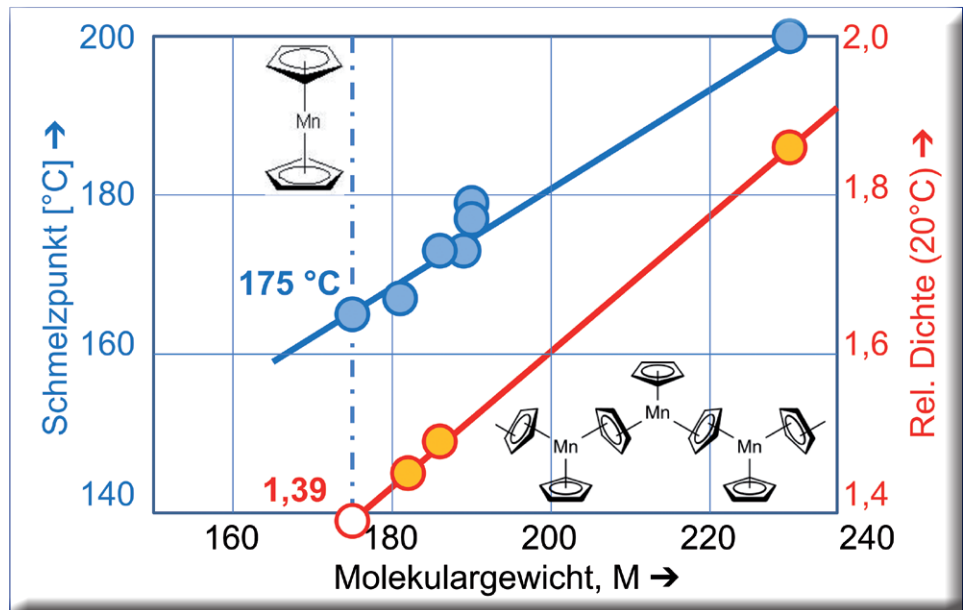
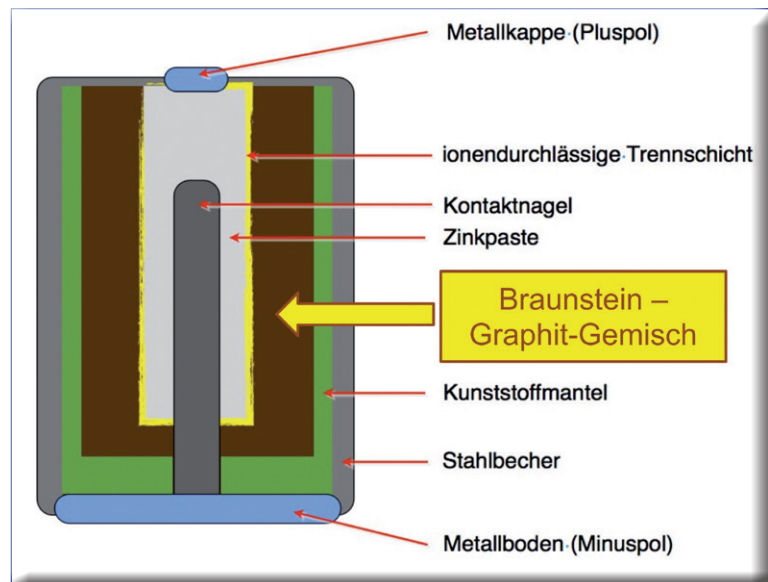


Abbildung 16: Schmelzpunkt und Dichte von Manganocen als Ableitung aus den Eigenschaften der Metallocen-Reihe.



Lösung auch nach der Umsetzung noch sauer bleibt.

Schließlich fällt der Entschluss, doch lieber „Milch“ entstehen zu lassen. Die Milch sei auch gesünder als Rotwein. Es folgt ein weiteres Zugeben von „Mineralwasser“. Die klare Flüssigkeit in dem Wasserglas trübt sich augenblicklich milchig ein, was dem interessierten Laien schon gehöriges Staunen abverlangt.

Die Oxalsäure löst sich mit fast 100 g/l bei 20 °C relativ gut in Wasser, besser noch das Kaliumoxalat mit entsprechend 360 g/l. Oxalat muss sich noch im Überschuss in dem Wasserglas befinden, so dass sich mit Ergänzung einer ebenfalls farblosen Kalziumchlorid-Lösung eine milchige Suspension von dem nahezu unlöslichen Kalziumoxalat (6 mg/l) einstellt:

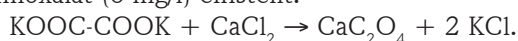


Abbildung 17: Aufbau einer Alkali-Mangan-Batterie.





### Mangan in Lebensmitteln [mg/100g]:

|                      |     |
|----------------------|-----|
| Haselnüsse:          | 5,7 |
| Haferflocken:        | 4,5 |
| Heidelbeeren:        | 4,2 |
| Dinkel-Vollkornmehl: | 3,3 |
| Hafer-Vollkornmehl:  | 3,1 |
| Roggen:              | 2,9 |
| Sojabohnen:          | 2,7 |
| Kakaopulver:         | 2,5 |
| Naturreis:           | 2,1 |
| Mandeln:             | 1,9 |
| Erdnüsse:            | 1,6 |
| Linsen:              | 1,5 |

### DGE-Empfehlung [mg/Tag]:

|             |           |
|-------------|-----------|
| < 1 Jahr:   | 0,6 - 1,0 |
| 1-4 Jahre:  | 1,0 - 1,5 |
| 4-7 Jahre:  | 1,5 - 2,0 |
| 7-10 Jahre: | 2,0 - 3,0 |
| > 10 Jahre: | 2,0 - 5,0 |

Abbildung 18: DGE-Empfehlung und hohe Mangan-Gehalte in Lebensmitteln.

### Mangan in der Umwelt

In der Natur kommt Mangan allgegenwärtig vor. Für Pflanzliche und tierische Zellen ist es essentiell und in relativ hohen Konzentrationen in den Mitochondrien vorhanden.

Für die Erdkruste wurden Mangan-Gehalte von 0,1 % abgeschätzt mit einem weit streuenden, mittleren Gehalt im Boden von 560 mg/kg. Meerwasser enthält nur 0,03 mg Mangan / m<sup>3</sup>. Eine Mangan-Anreicherung bis zum 10 000-fachen der Umgebung ist jedoch bei Muscheln und anderen wirbellosen Meerestieren zu finden.

Hohe Mangan-Gehalte sind bei einigen Nahrungsmitteln zu finden [25]. Nüsse, Getreide und Heidelbeeren nehmen dabei Spitzenwerte ein (Abbildung 18).

Unter Arbeitern in Mangan verarbeitenden Betrieben können sich zwei Krankheitsbilder entwickeln: die „Mangan-Pneumonie“, die nicht von berufsunabhängigen Lungenkrankheiten zu unterscheiden ist, und der „Manganismus“, ein schweres neuro-psychiatrisches Leiden mit Gliederzittern und Gesichtstarre, das bei jahrelangen inhalativen Mangan-Aufnahmen von mehr als 100 mg/ Tag auftreten kann.

Von einer Mangan-Belastung der Umwelt gehen Umweltschützer derzeit nicht aus. Die Begrenzung von 0,05 ppm Mangan im Trinkwasser wurde aus ästhetischen Gründen gewählt, da andernfalls Braunstein trübend ausflockt. Mangan-Rauche sind aufgrund der winzigen Staub-Partikel mit einem geringeren Arbeitsplatzgrenzwert von 1,0 mg/m<sup>3</sup> belegt, als der allgemeine Mangan-Grenzwert mit 5,0 mg/m<sup>3</sup> [26].

CLB

### Literatur

- [1] Rumpf, K., „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Mangan, Band 1“; 8. Auflage. Teil: System-Nr. 56. Springer, Berlin 198: „Die Entdeckung des Manganmetalls durch Ignatius Gottfried Kaim“
- [2] [https://de.wikipedia.org/wiki/Johan\\_Gottlieb\\_Gahn](https://de.wikipedia.org/wiki/Johan_Gottlieb_Gahn)
- [3] <https://de.wikipedia.org/wiki/Mangan>
- [4] [https://de.wikipedia.org/wiki/Walter\\_Weldon](https://de.wikipedia.org/wiki/Walter_Weldon)
- [5] Lide, David R., Hrg., „CRC Handbook of Chemistry and Physics“, 85. Aufl., CRC Press, Boca Raton, Florida (2005), Section 14, Geophysics, Astronomy, and Acoustics; Abundance of Elements in the Earth's Crust and in the Sea.
- [6] [http://www.aktiencheck.de/exklusiv/Artikel-Mangan\\_revolutioniert\\_Elektroauto\\_Akkus\\_Tesla\\_BMW\\_Daimler\\_und\\_VW\\_2\\_Minuten\\_laden\\_400\\_Mangan\\_Aktientip-7751346](http://www.aktiencheck.de/exklusiv/Artikel-Mangan_revolutioniert_Elektroauto_Akkus_Tesla_BMW_Daimler_und_VW_2_Minuten_laden_400_Mangan_Aktientip-7751346)
- [7] <https://de.wikipedia.org/wiki/Manganknolle>
- [8] <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/260427/umfrage/durchschnittspreise-ausgewahlter-mineralischer-rohstoffe/>
- [9] <https://www.marktundmittelstand.de/einkauf/mangan-chrom-wolfram-und-co-hohe-konzentration-am-weltmarkt-1260141/>
- [10] <https://de.wikipedia.org/wiki/Ferromangan>
- [11] Wellbeloved, David B., Peter M. Craven, John W. Waudby: „Manganese and Manganese Alloys“ in „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“, Wiley-VCH, Weinheim (2005)
- [12] <http://daten.didaktikchemie.unibayreuth.de/umat/mangan/oxmangan.htm>
- [13] [https://de.wikipedia.org/wiki/Mangan\(II\)-sulfat](https://de.wikipedia.org/wiki/Mangan(II)-sulfat)
- [14] Lide, David R., Hrg., „CRC Handbook of Chemistry and Physics“, 85. Aufl., CRC Press, Boca Raton, Florida (2005), Elements and Compounds
- [15] <https://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumpermanganat>
- [16] <http://cenblog.org/the-safety-zone/2015/10/tetramethylammonium-permanganate-and-safety-analysis-in-cen/>
- [17] [https://de.wikipedia.org/wiki/Mangan\(III\)-acetylacetonat](https://de.wikipedia.org/wiki/Mangan(III)-acetylacetonat)
- [18] <https://de.wikipedia.org/wiki/Manganocen>
- [19] <https://www.gevestor.de/details/mangan-ein-werkstoff-zum-haerten-von-stahl-94776.html>
- [20] [http://universal\\_lexikon.deacademic.com/269919/Manganpigmente](http://universal_lexikon.deacademic.com/269919/Manganpigmente)
- [21] Jander, G., E. Blasius, „Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, S. Hirzel Verl., Stuttgart, 13. Aufl. (1990)
- [22] Koch, O. G., G. A. Koch-Dedic, „Handbuch der Spurenanalyse“, Springer-Verl., Berlin u. a. (1964)
- [23] Fries, J., H. Getrost, „Organische Reagenzien für die Spurenanalyse“, E. Merck, Darmstadt (1975)
- [24] <https://de.wikipedia.org/wiki/Manganometrie>
- [25] <http://www.vitalstoff-lexikon.de/Spurenelemente/Mangan/Lebensmittel.html>
- [26] Merian, E. (Hrg.), „Metalle in der Umwelt“, Verlag Chemie, Weinheim u. a. (1984)