

ANORGANISCHER EXPERIMENTALVORTRAG:  
„MANGAN“

**Übungen im Experimentalvortrag**

im WS 1999/2000

bei Dr. J. Butenuth, Dr. E. Gerstner, Prof. Dr. H. Perst

**Philipps- Universität Marburg**

vorgelegt von:

Ilona Rößner  
Violastraße 13  
35039 Marburg

<u>Inhaltsverzeichnis:</u>	Seite:
A. Einleitung .....	3
B. Allgemeine und historische Aspekte zu Mangan .....	3
I. Geschichtliches und allgemeine Eigenschaften .....	3
II. Vorkommen und Verwendung .....	4
III. Darstellungsvarianten .....	5
Versuch 1: Aluminothermische Darstellung von Mangan .....	6
C. Mangan in seinen verschiedenen Oxidationsstufen .....	9
I.1. Mn(II): Qualitativer Nachweis in Werkstoffen .....	9
Versuch 2: Crums Reaktion .....	9
Demonstration: Qualitativer Nachweis durch Chromatographie .....	10
2. Mn(II): Vorkommen in der Natur .....	12
Versuch 3 a): Katalytische Wirkung von Mn(II)-Ionen auf die Oxidation von Alizarinrot S mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	13
Versuch 3 b): Photometrische Bestimmung von Mn(II)-Ionen in Wasser .....	16
II. Mn(IV): Verwendung in der Technik .....	19
Versuch 4: Leclanché-Element .....	20
III. Mn(VII): Die „unbekannte“ Verbindung .....	27
Versuch 5: Zeus'sche Blitze .....	28
IV. Die Besonderheit – schön verpackt .....	29
Versuch 6: Das wahre Märchen vom Fischer und seiner Frau .....	29
Literaturverzeichnis .....	33

## A. Einleitung

In meinem Experimentalvortrag zum Thema „Mangan“ möchte ich zunächst allgemeine und historische Aspekte ansprechen. Hierbei soll es um Vorkommen und Verwendung sowie um verschiedene Darstellungsvarianten gehen.

Im zweiten größeren Abschnitt soll die Besonderheit des Mangans, das Auftreten verschiedener Oxidationsstufen, den Schwerpunkt bilden.

Hierbei werde ich auf die gängigsten Oxidationsstufen eingehen und sie in verschiedenen Versuchen vorstellen.

Bei diesen Versuchen ist mir besonders wichtig, daß die praktische Verwertbarkeit für die Schule gewährleistet ist. Zudem will ich Versuche präsentieren, die auch das Interesse und die Neugier der Schüler leicht wecken können.

## B. Allgemeine und historische Aspekte zu Mangan

### I. Geschichtliches und allgemeine Eigenschaften:

Der Name Mangan leitet sich ursprünglich vom Braunstein ab. Dieser wurde zunächst mit dem bei der kleinasiatischen Stadt Magnesia vorkommenden Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  verwechselt. Er bekam daher zunächst den Namen Magnes (nach lithos magnetis = Stein aus Magnesia). Später erkannte man, daß Braunstein in der Lage war, eisenhaltiges Glas zu entfärben und man wandelte den Namen in Manganes (griech. manganizein = reinigen) um.

Erst Carl Wilhelm Scheele wies 1774 nach, daß Braunstein kein Eisenerz ist und Johann Gottlieb Gahn isolierte im gleichen Jahr daraus ein bisher unbekanntes Element, dem er zunächst den Namen Manganesium gab. Später wurde der Name in Mangan abgewandelt, um einer Verwechslung mit Magnesium vorzubeugen.

Das chemische Symbol für Mangan ist Mn. Im Periodensystem der Elemente findet man es unter der Ordnungszahl 25 in der 7. Nebengruppe. Es ist ein unedles Metall mit der

Elektronenkonfiguration  $3d^54s^2$ , d.h. es besitzt teilweise besetzte d-Orbitale, was es zu einem typischen Übergangselement macht.

Bei Mangan handelt es sich um ein Reinelement, d.h. es besteht ausschließlich aus einem Isotop (hier aus dem Isotop 55), es ist hochschmelzend (Smp.  $1244^\circ\text{C}$ ) und hochsiedend (Sdp.  $2032^\circ\text{C}$ ).

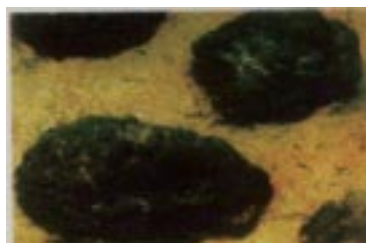
In reinem Zustand ist es ein stahlgraues bis silberweißes Metall, das oft bunte Anlauffarben zeigt. In seinen oft farbigen Verbindungen kommt es in den Oxidationsstufen +2 bis +7 vor, die leicht ineinander übergehen (die Oxidationsstufen +2, +4 und +7 kommen am häufigsten vor). In einigen Komplexen kann das Mangan auch negative Oxidationsstufen aufweisen, auf welche ich jedoch hier nicht näher eingehen möchte.

Die Farbigkeit vieler Mangan-Verbindungen kommt zum einen aufgrund der Lichtabsorption durch relativ leicht anzuregende d-Elektronen zustande, zum anderen liegen aber auch charge-transfer-Effekte vor.

## **II. Vorkommen und Verwendung:**

Nach Eisen ist Mangan mit einem Anteil von 0,1% das am zweithäufigsten vorkommende Schwermetall in der Erdkruste. Da es sich, wie bereits erwähnt, um ein unedles Metall handelt, kommt es nie gediegen, sondern nur in Verbindungen vor.

Die wichtigsten Mangan-Minerale sind Braunstein ( $\text{MnO}_2$ ), Braunit ( $3 \text{ Mn}_2\text{O}_3 \times \text{MnSiO}_3$ ), Hausmannit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), Manganit ( $\text{MnO}(\text{OH})$ ), Manganspat ( $\text{MnCO}_3$ ) und Mangankies ( $\text{MnS}_2$ ). Große Mengen an Mangan finden sich in den marinen Manganknollen. Es handelt sich dabei um manganreiche Konkretionen auf den Tiefseeböden der Ozeane, die einen Durchmesser von bis zu 8 cm haben. Sie enthalten etwa 20-30% Mangan, 5-15% Eisen, 1-2% Nickel, Cobalt und Kupfer. Die größten Vorkommen befinden sich im Pazifik (ca. 10 Mrd. t), jedoch lohnt sich der Abbau aus technischen und ökologischen Gründen nicht.



Die Hauptförderländer von Mangan-Erzen sind Rußland (9,2 Mio. t), Südafrika (3,4 Mio. t), Gabun (2,2 Mio. t), Australien (2,0 Mio. t) u.a. Insgesamt werden pro Jahr etwa 22,7 Mio. t Mangan-Erze abgebaut.

Hauptsächliche Verwendung findet nun jedoch nicht das reine Metall, sondern vorwiegend Legierungen. Am häufigsten wird sog. Ferromangan, eine Eisen-Mangan-Legierung mit einem Mangan-Anteil von 30-80% verwendet. Es findet sich in dieser Form in fast allen Stählen zur Desoxidation und Entschwefelung.

Weiterhin findet man Mangan in Nickel- und Kupfer-Schmelzen als Zusatz zu unlegierten Werkzeugstählen oder zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit von Aluminium-Legierungen.

Weiterhin wird Mangan noch bei der Herstellung von Farbpigmenten, in Trockenbatterien (vgl. Versuch 4) und in der chemischen Analytik (sog. (Per)Manganometrie) verwendet.

### **III. Darstellungsvarianten:**

Da das reine Metall nur selten verwendet wird, spielt vorwiegend die Darstellung von Eisen-Mangan-Legierungen eine Rolle. Diese erhält man, indem man eine Mischung von Eisen- und Mangan-Erzen im Hochofen reduziert.

Will man jedoch das reine Metall erhalten, stehen einem verschiedene Darstellungsvarianten zur Verfügung:

1. Silicothermie: Bei dieser Darstellungsform reduziert man eisenarme Manganerze mit Silicium, wobei man etwa 97%-iges Mangan-Metall erhält.
2. Weiterhin besteht die Möglichkeit, reines Mangan durch Elektrolyse von hochgereinigter  $\text{MnSO}_4$ -Lösung zu erhalten. Dieses Verfahren wird heute am häufigsten angewendet. Man erhält dabei besonders reines Mangan (Reinheit von über 99,6%).

Ich möchte nun im ersten Versuch ein weiteres Verfahren darstellen, das jedoch heute keine Anwendung mehr findet, da das erhaltene Produkt keine besonders hohe Reinheit aufweist.

## Versuch 1: Aluminothermische Darstellung von Mangan

Die Aluminothermie wurde 1894 von Hans Goldschmidt erfunden, um mittels dieser exothermen Umsetzung zwischen Aluminium und Metalloxiden schwer isolierbare Metalle wie z.B. Mangan zu gewinnen. Entscheidend ist bei dieser Art der Darstellung die große Bildungsenthalpie von  $\text{Al}_2\text{O}_3$

( $\Delta H^\circ = -1677 \text{ kJ/mol}$ ). Das Aluminium kann somit alle Metalloxide reduzieren, deren Bildungsenthalpie kleiner ist als die vom Aluminiumoxid.

Die Reaktion wird mit Hilfe einer Initialzündung gestartet, läuft dann aber von allein weiter, wobei die erforderliche Temperatur durch freiwerdende Reaktionswärme selbst erzeugt wird. Im folgenden schmilzt das gesamte Reaktionsgemisch durch die hohe Temperatur (2000-2500°C) und die Schlacke und das Metall trennen sich weitgehend voneinander. Um diese Trennung zu optimieren, setzt man ein Flußmittel (in diesem Fall Calciumfluorid) zu.

Man erhält bei dieser Darstellung, wie bereits erwähnt, keine besonders reinen Produkte. Das erhaltene Mangan ist sehr spröde und enthält noch kleine Mengen an Aluminium.

### Benötigte Geräte:

Simon-Müller-Ofen, Porzellantiegel, Tontiegel (Blumentopf) (ca. 8 cm hoch), Pulverflasche zum Mischen des Zündgemisches, Sandkasten, Hammer, Tiegelzange, Spatel, Waage, Feuerzeug

### Benötigte Chemikalien:

$\text{MnO}_2$  (Braunstein), Aluminium-Grieß,  $\text{CaF}_2$ , Bariumperoxid  $\text{BaO}_2$  (wasserfrei), Magnesium-Pulver, Mg-Band oder Wunderkerze als Thermitzündler

### Versuchsdurchführung:

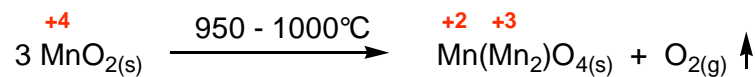
Da Braunstein in der Reaktion zu heftig reagieren würde, werden zunächst 40 g  $\text{MnO}_2$  (0,46 mol) durch Glühen im Simon-Müller-Ofen (950-1000°C, 1 h) in das Mischoxid  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (0,155 mol) (Hausmannit) übergeführt (siehe Reaktionsgleichung (1)). Das erkaltete, trockene Mischoxid wird mit 10 g Al-Grieß vermischt und in den Tontiegel gebracht, dessen Boden mit 5 g Calciumfluorid bedeckt ist.

Das Zündgemisch (siehe Reaktionsgleichung (2)), bestehend aus 4 g Bariumperoxid und 6 g Magnesiumpulver (Vermischen erfolgt durch Schütteln in einer Pulverflasche!), wird in

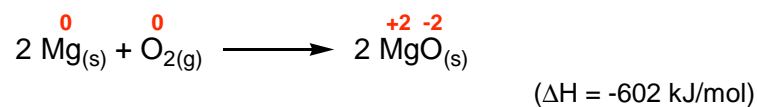
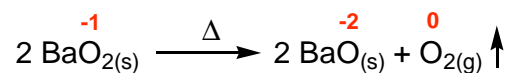
dünnen Schicht auf das Reaktionsgemisch aufgebracht. In der Mitte legt man eine kraterförmige Vertiefung an, füllt sie mit dem restlichen Zündgemisch und steckt eine Wunderkerze als Zünder hinein. Die Kerze sollte bis über den Rand des Tiegels hinausreichen. Zur Durchführung der Reaktion ist der Tiegel in Sand einzubetten. Nach Anzünden der Wunderkerze ziehe man sich sofort zurück und halte wegen der sehr heftigen Reaktion einen sicheren Abstand ein. Der Versuch muß im Freien durchgeführt werden! (Zur Bildung des Mangans siehe Reaktionsgleichung (3).)

### Reaktionsgleichungen:

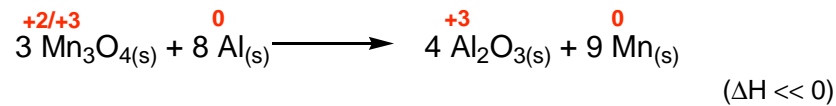
(1) Bildung des Mischoxids Hausmannit aus Braunstein unter Sauerstoffabspaltung:



(2) Reaktionen des Zündgemischs: Das Bariumperoxid reagiert zunächst nach Zündung durch die Wunderkerze unter Disproportionierung zu Bariumoxid und Sauerstoff. Dieser freiwerdende Sauerstoff reagiert dann mit dem Magnesium-Pulver zu Magnesiumoxid. Diese Reaktion ist stark exotherm und kann letztlich die Reduktion von Mangan(II,III)-oxid durch Aluminium starten.



(3) Reduktion des Mischoxids durch Aluminium, wobei Aluminiumoxid und Manganmetall entsteht:



Auswertung:

Das entstandene Mangan sammelt sich als Regulus auf dem Boden des Tiegels und kann nach dem Erkalten mechanisch (mit Hilfe eines Hammers) von der anhaftenden Schlacke befreit werden.

*Berechnung der theoretischen Ausbeute:*

Eingesetzt wurden 0,155 mol des Mischoxids  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $M(\text{Mn}_3\text{O}_4) = 228,812 \text{ g/mol}$ ), das entspricht einer Menge von 35,47 g. Mit  $M(\text{Mn}) = 54,938 \text{ g/mol}$  ergibt sich:

$$\frac{228,812 \text{ g/mol}}{54,938 \text{ g/mol}} \quad \frac{35,47 \text{ g}}{x}$$

$$\underline{x = 8,52 \text{ g} \quad (\text{Theorie})}$$

*Praktische Ausbeute:* 7,8 g (entspricht etwa 91,55%)

Die praktische Ausbeute bei diesem Versuch ist sehr gut. Man kann also sagen, daß sich das entstandene Metall sehr gut von der Schlacke trennen läßt. Allerdings ist das so hergestellte Mangan, wie zuvor schon angedeutet, nicht besonders rein, wodurch natürlich die Ausbeuteberechnung etwas verfälscht wird.



## C. Mangan in seinen verschiedenen Oxidationsstufen

### I.1. Mn(II): Qualitativer Nachweis in Werkstoffen:

Bei der Herstellung von Werkstoffen bzw. sonstigen Materialien aus Aluminium wird kein Reinaluminium verwendet, sondern es werden je nach geforderten Eigenschaften, verschiedene Aluminiumlegierungen eingesetzt.

Wichtige Legierungsbestandteile sind z.B. Kupfer, Magnesium, Eisen aber auch, wie zuvor bei den Verwendungsmöglichkeiten bereits aufgezeigt, das Mangan.

Das Mangan, von dem in einer solchen Legierung ca. 1-2% vorliegen, dient in diesem Fall der Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit.

Im folgenden Versuch soll nun das Mangan in einem solchen Aluminium-Werkstoff (einer Unterlegscheibe von Fenstergriffen) qualitativ nachgewiesen werden.

### Versuch 2: Crums Reaktion

Um diesen Versuch durchführen zu können, wird der zu untersuchende Werkstoff mit der Aluminiumlegierung zunächst in konzentrierter Salpetersäure angelöst. Die Legierungsbestandteile gehen somit in die Lösung über. (Es reicht dazu bereits ein kurzes Anlösen des Werkstoffs.)

#### Benötigte Geräte:

Magnetrührer, Becherglas, Rührfisch, Spatel, Pulvertrichter, Wasserbad, Reagenzglas, Stativmaterial

#### Benötigte Chemikalien:

konz.  $\text{HNO}_3$ , Blei(IV)-oxid, destilliertes Wasser

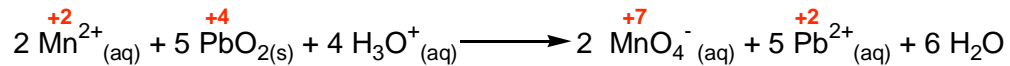
#### Versuchsdurchführung:

Nachdem der Werkstoff in konzentrierter Salpetersäure angelöst worden ist, wird diese Lösung in ein Reagenzglas überführt. Dort wird sie mit 2-3 Spatelspitzen Blei(IV)-oxid

versetzt und anschließend im Wasserbad erhitzt. Danach gibt man destilliertes Wasser zu und läßt das überschüssige Blei(IV)-oxid absetzen.

#### Reaktionsgleichung:

Nach dem Absetzen des überschüssigen Blei(IV)-oxids erscheint die darüberstehende Lösung deutlich rotviolett, da die Mangan(II)-Ionen zu Permanganat-Ionen oxidiert worden sind.



Dies ist der typischste qualitative Nachweis für Mangan. Zu beachten ist lediglich, daß diese Reaktion sehr empfindlich gegenüber Chlorid-Ionen ist, die die entstehenden Permanganat-Ionen wieder reduzieren. Diese müßten also evtl. zuerst entfernt werden.

Weiterhin kann man Mangan in einer solchen Lösung auch chromatographisch nachweisen:

#### **Demonstration: Qualitativer Nachweis durch Chromatographie**

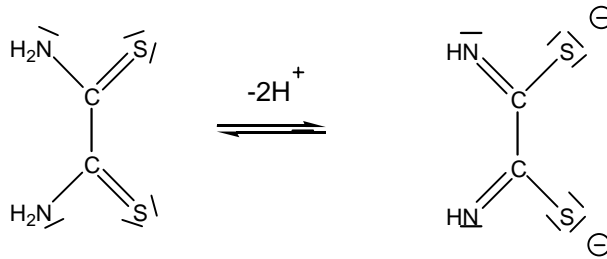
Auf einer Chromatographiekarte mit Cellulose als Trägermaterial wird je ein Startfleck der Probenlösung und einer Vergleichslösung (jeweils ca. 3-5 Tropfen) aufgebracht.

Mit Hilfe des Fließmittels Aceton : Salzsäure (1:1) = 100 : 25 läßt man das Chromatogramm ca. 2 Stunden laufen.

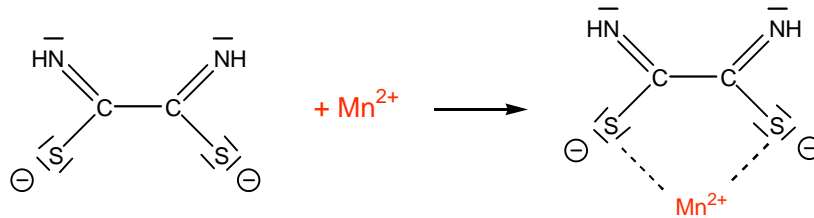
Nach Detektion mittels Rubeanwasserstoff (Dithiooxamid / Lösung in Aceton; w = 0,002) und anschließendem Räuchern über konzentriertem Ammoniak erscheinen bei Anwesenheit von Mangan(II)-Ionen braune Flecken, die durch die Bildung von Chelatkomplexen entstehen.

Reaktionsgleichungen:

(1) Durch das Röchern über konzentriertem Ammoniak wird deprotoniert:



(2) Aufgrund der hohen Thiophilie von Mangan bildet sich anschließend wohl am ehesten der folgende Komplex (5-Ring), der dann braun erscheint:



Auch folgende Komplexanordnungen wären theoretisch denkbar, sind aber eher unwahrscheinlich:



## 2. Mn(II): Vorkommen in der Natur:

Im folgenden werde ich eine quantitative Bestimmungsmethode für Mangan vorstellen, bei der ich das Vorkommen von Mangan(II)-Ionen in der Natur betrachte.

Mangan ist ein essentielles Spurenelement, das in allen lebenden Zellen vorkommt. Bei Pflanzen, die das Mangan in Form von Mangan(II)-salzen aus dem Boden aufnehmen, kommt es bei deren Fehlen zu Mangelercheinungen. So wird das Pflanzenwachstum gemindert und es kann zur sog. Dörrfleckenkrankheit kommen. Abhilfe schafft man in diesem Fall durch Verwendung von Düngemitteln, die Mangan(II)-oxid bzw. Mangan(II)-sulfat enthalten.

Der menschliche Körper enthält ca. 20 mg Mangan, das in Mitochondrien, Zellkernen und Knochen angereichert ist. Eine tägliche Zufuhr von 3 mg über die Nahrung, z.B. Vollkornprodukte, Kakao oder Tee, ist nötig.

Als Spurenelement ist Mangan in fast allen Böden und im Grundwasser enthalten. In Deutschland gilt für Trinkwasser ein Grenzwert von 0,1 mg/l. Überschüssiges Mangan wird durch oxidative Fällung (Entmanganung) in der Kläranlage entfernt; d.h. daß man im Leitungswasser mit den üblichen quantitativen Methoden kein Mangan nachweisen kann, da die noch vorhandene Menge zu gering ist (max. Spuren von 0,01 mg/l).

Ausnahmen bilden da nur alte Wasserleitungen, in denen sich, bevor man in den Kläranlagen die Entmanganung durchführte, Ablagerungen von Mangan-Salzen gebildet haben. Diese können teilweise herausgespült werden.

Die eben erwähnte Entmanganung ist sehr wichtig, da es beim Auftreten größerer Mengen von Mangan(II)-Ionen zu störenden und schädigenden Einflüssen kommen kann.

Bei Wasser mit Trinkqualität: Die Mangan(II)-Ionen bewirken bei gerbsäurehaltigen Getränken wie Tee tintenartige Verfärbungen sowie Geschmacksbeeinträchtigungen.

Da diese Ionen auch an der katalytischen Fettzersetzung beteiligt sind, beeinträchtigen sie auch die Haltbarkeit von Backwaren.

In Brauereien kann es zu einer Verfärbung und Schädigung der Hefe und des Malzes und damit zu einer Trübung des Bieres kommen.

Bei Wasser ohne Trinkqualität: Es kommt zu Ablagerungen und Rohrverkrustungen (z.B. im Kühlwasserkreislauf) oder auch bspw. zur Verfärbung von Wäsche in Wäschereibetrieben.

Im Leitungswasser, das bereits eine Kläranlage durchlaufen hat, kann man, wie bereits gesagt, das Mangan nicht nachweisen (zumindest nicht mit dem von mir gewählten Versuch).

Ich habe deshalb für diesen Versuch Brunnenwasser aus dem Raum Frankenberg besorgt, das noch nicht geklärt bzw. entmangant wurde. Da es aus einem ländlichen Bereich stammt, wo vermutlich auch mit Mangan(II)-haltigen Düngemitteln gearbeitet wird, ist die Wahrscheinlichkeit größer, daß man das Mangan darin nachweisen kann.

### Versuch 3 a): Katalytische Wirkung von Mn(II)-Ionen auf die Oxidation von Alizarinrot S mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

In diesem Brunnenwasser soll nun im folgenden Versuch das Mangan quantitativ bestimmt werden.

Es handelt sich dabei um eine kinetisch-katalytische Spurenanalyse, die im Labor nicht so häufig Anwendung findet. Hierbei wird die Oxidation von Alizarinrot S mit Wasserstoffperoxid betrachtet, die bei pH 9,3 spezifisch von Mn(II)-Ionen katalysiert wird.

Mit dieser Form der Analyse können winzige Mengen nachgewiesen werden, d.h. die Erfassungsgrenze ist sehr niedrig. Das Prinzip der kinetisch-katalytischen Spurenanalyse ist es, eine katalysierte Reaktion zur quantitativen Bestimmung des Katalysators (in diesem Falle der Mangan(II)-Ionen) zu verwenden. Dabei ist der zeitliche Ablauf der Reaktion ausschlaggebend; wir betrachten also die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Katalysator-Konzentration.

Die Überprüfung und Einordnung der Analyse geschieht schließlich mittels Photometrie.

Zunächst ein Vorversuch zur katalytischen Wirkung der Mn(II)-Ionen auf die Oxidation von Alizarinrot S mit Wasserstoffperoxid:

#### Benötigte Geräte:

Reagenzglasständer, 4 Reagenzgläser, versch. Pipetten oder Einwegspritzen, Spatel

#### Benötigte Chemikalien:

Alizarinrot S-Lösung ( $c = 1,5 \times 10^{-3}$  mol/l), Ammoniumcarbonatpuffer pH = 9,3, Wasserstoffperoxid ( $w = 0,03$ ), bidest. Wasser, Mangan(II)-sulfat

### Versuchsdurchführung:

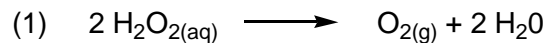
In die Reagenzgläser werden jeweils 5 ml Alizarinrot S-Lösung und 2,5 ml Puffer pipettiert, dann werden alle Reagenzgläser möglichst gleich hoch bis zur Hälfte mit bidest. Wasser aufgefüllt.

Für den ersten Teil dieses Vorversuchs werden in das erste Reagenzglas 5 ml Wasser zugefügt und in das zweite Reagenzglas 5 ml Wasserstoffperoxid gegeben.

Für den zweiten Teil wird in eines der beiden verbleibenden Reagenzgläser eine winzige Menge Mangan(II)-sulfat gegeben. Dann fügt man in beide Reagenzgläser je 1 ml Wasserstoffperoxid zu.

### Reaktionsmechanismus:

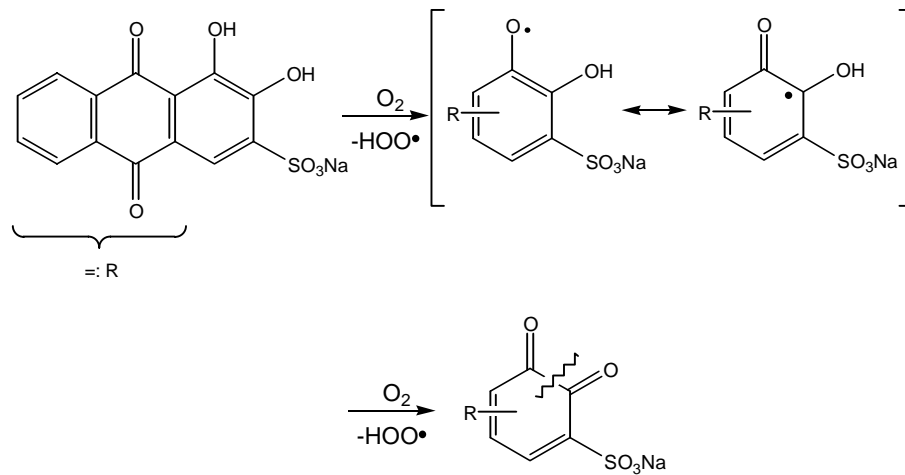
Zunächst wird Wasserstoffperoxid in Sauerstoff und Wasser gespalten:



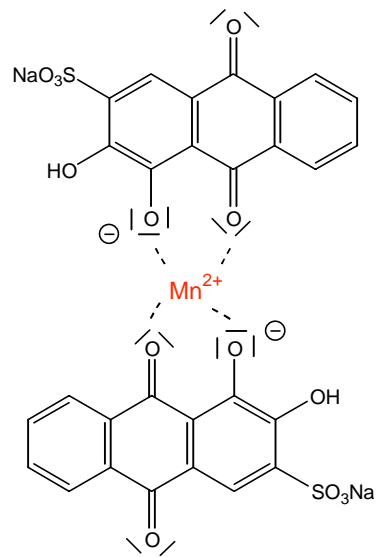
Diese Reaktion wird durch Mangan(II)-Ionen katalysiert, was dann zu einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit führt.

Im nächsten Schritt reagiert dann das Alizarinrot S (Natrium-Salz der 1,2-Dihydroxy-Anthrachinon-3-sulfonsäure) mit dem in Reaktion (1) entstandenen Sauerstoff über eine radikalische Zwischenstufe zu einem ortho-Chinon, das vermutlich durch weiteren Sauerstoff unter Ringöffnung zur Dicarbonsäure oxidiert wird.

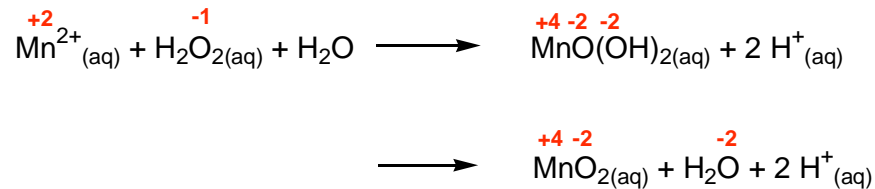
(2)



(3) Sind nun  $\text{Mn(II)}$ -Ionen anwesend, bilden diese zunächst einen Chelatkomplex mit den deprotonierten Farbstoffmolekülen (Lösung ist leicht alkalisch, deshalb Deprotonierung):



(4) Tritt nun Wasserstoffperoxid hinzu, wird der Komplex zerstört und es bildet sich kolloidal gelöster Braunstein. Die freiwerdenden Protonen können die Farbstoffmoleküle wieder protonieren und die Reaktionen (1) und (2) können wieder ablaufen.



#### Auswertung:

Reagenzgläser 1 und 2: Bei Zugabe von normalem Leitungswasser erfolgt keine Reaktion. Bei Zugabe von Wasserstoffperoxid wird der Farbstoff langsam entfärbt. Da Wasserstoffperoxid ein Oxidationsmittel ist, läßt dies auf den Reaktionsmechanismus (2) schließen.

Reagenzgläser 3 und 4: Befindet sich in der Farbstofflösung etwas Mangansulfat, wird der Entfärbungsprozeß beschleunigt, d.h. die Mangan(II)-Ionen katalysieren die Reaktion.

#### **Versuch 3 b): Photometrische Bestimmung von Mn(II)-Ionen in Wasser**

Nachdem nun die katalytische Wirkung der Mangan(II)-Ionen im Vorversuch geklärt wurde, soll nun eine quantitative Bestimmung im bereits genannten Brunnenwasser mittels Photometrie durchgeführt werden.

Die Reaktionsverfolgung geschieht durch Abnahme der Extinktion bei 560 nm. Angewendet wurde die Methode der fixierten Zeit, d.h. die Messung wurde immer nach einem konstanten Zeitintervall durchgeführt (hier 60 sec.).

Für die Erstellung der Kalibriergeraden wurden verschiedene Mengen des Katalysators (MnSO<sub>4</sub>-Lösung: c = 1,2×10<sup>-6</sup> mol/l) zugegeben und jeweils die Extinktionsänderung aufgetragen; deshalb erhält man eine steigende Gerade.

Wichtig ist bei diesem Teil des Versuchs, daß alle verwendeten Lösungen mit bidestilliertem Wasser hergestellt werden sollten, um das Ergebnis nicht zu verfälschen.



Benötigte Geräte: Photometer, Küvetten, Stoppuhr, div. Pipetten und Bechergläser, Glasstab

Benötigte Chemikalien: vgl. Versuch 3 a) / zusätzlich:  $\text{MnSO}_4$ -Lösung:  $c = 1,2 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$

Versuchsdurchführung: Am Photometer wird die Wellenlänge 560 nm eingestellt. Man mißt zunächst eine Blindprobe (Küvette mit bidest. Wasser).

Zur Erstellung der Kalibriergeraden sollen fünf verschiedene Werte aufgenommen werden, wobei die nach folgendem Schema hergestellten Lösungen jeweils verschiedene Mengen des Katalysators enthalten:

V.0: 1,5 ml Alizarinrot S-Lösung (a), 5 ml Puffer (b), 0 ml Mangansulfat-Lösung (c), 13,5 ml bidest. Wasser (d)

V.1: 1,5 ml (a), 5 ml (b), 0,2 ml (c), 13,3 ml (d)

V.2: 1,5 ml (a), 5 ml (b), 0,4 ml (c), 13,1 ml (d)

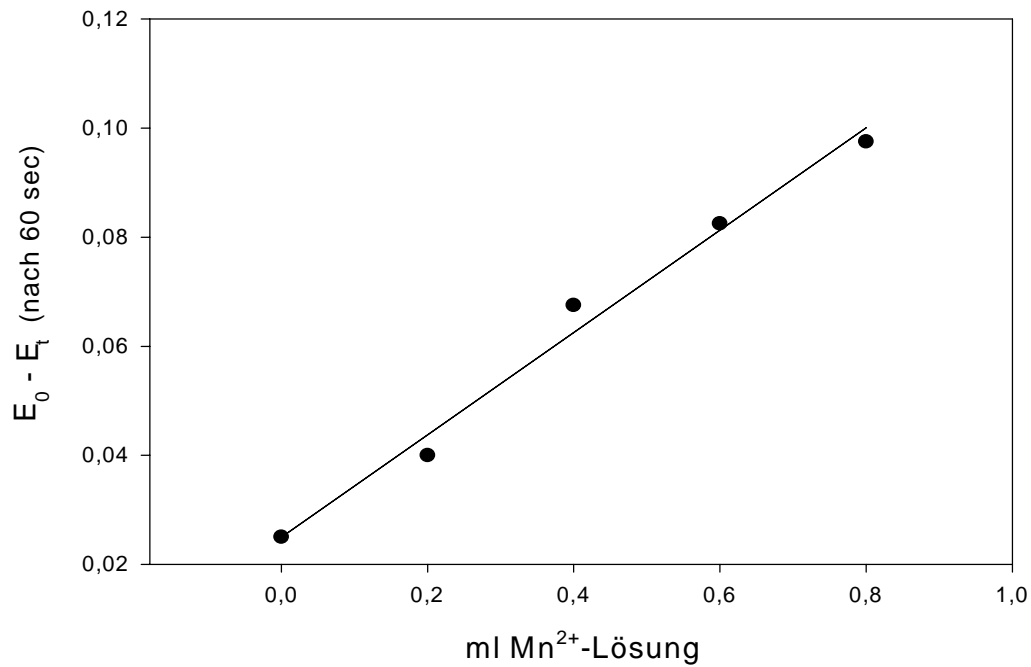
V.3: 1,5 ml (a), 5 ml (b), 0,6 ml (c), 12,9 ml (d)

V.4: 1,5 ml (a), 5 ml (b), 0,8 ml (c), 12,7 ml (d)

Diese Lösungen, die sich in Bechergläsern befinden, werden nacheinander jeweils mit einer Mischung aus 3 ml Wasserstoffperoxid und 7 ml bidest. Wasser versetzt. Gleichzeitig wird die Stoppuhr gestartet. Nach 60 sec. wird die Extinktion der jeweiligen Probe gemessen. In der Kalibriergeraden soll die Extinktionsänderung im Vergleich zu der zum Zeitpunkt  $t = 0$  aufgenommen werden. Für die Bestimmung dieses Wertes (Anfangsextinktion) dient eine Mischung aus 1,5 ml (a), 5 ml (b) und 23,5 ml (d).

Mit den aufgenommenen Werten läßt sich nun folgende Kalibriergerade erstellen:

Kalibriergerade für die photometrische Bestimmung:



Nachdem man nun diese Kalibriergerade erstellt hat, lässt sich mit deren Hilfe eine Probe des Brunnenwassers analysieren. Dazu stellt man eine Lösung folgender Zusammensetzung her: 1,5 ml (a), 5 ml (b), 12,5 ml (d) und 1 ml der Analyse. Diese Lösung wird wiederum mit einer Mischung aus 3 ml Wasserstoffperoxid und 7 ml bidest. Wasser versetzt und die Extinktion dieser Probe nach 60 sec. gemessen.

Mit Hilfe der Kalibriergeraden lässt sich die Probe anschließend einordnen und der Mangengehalt berechnen.

### Auswertung der Photometrie:

- Gemessene Extinktion der Probe: 0,299
- $E_0 - E_t$ :  $0,344 - 0,299 = 0,045$
- Dies entspricht 0,21 ml an  $\text{MnSO}_4$ -Lösung der Konzentration  $c = 1,2 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$

$$\begin{array}{rcl} 1000 \text{ ml} & = & 1,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \\ \underline{0,21 \text{ ml}} & = & \underline{2,52 \times 10^{-10} \text{ mol}} \\ 1 \text{ mol} & = & 169,01 \text{ g} \quad (\text{Molmasse von } \text{MnSO}_4) \\ 2,52 \times 10^{-10} \text{ mol} & = & 4,26 \times 10^{-8} \text{ g} \quad (\text{pro 1 ml}) \end{array}$$

Dies entspricht einem Gehalt von 0,0426 mg/l.

### Auswertung:

Der ermittelte Wert liegt im Rahmen der erlaubten Mangankonzentration für Trinkwasser. Das untersuchte Brunnenwasser kann also ohne Bedenken als Trinkwasser verwendet werden, ohne vorher eine Kläranlage zu durchlaufen.

Daß man überhaupt Mangan(II)-Ionen nachweisen kann, liegt vermutlich, wie bereits oben angedeutet daran, daß das Wasser aus einer Umgebung mit viel Landwirtschaft stammt und somit vermutlich durch Düngemittel die Konzentration an Mangan(II)-Ionen im Boden etwas erhöht ist.

## **II. Mn(IV): Verwendung in der Technik:**

In den bisherigen Abschnitten habe ich mich mit Mangan in der Oxidationsstufe +2 beschäftigt. Im folgenden Kapitel soll es nun um das Mangan in der Oxidationsstufe +4 gehen, wobei ich im speziellen auf die Verwendung in der Technik (Elektrochemie) eingehen werde.

In vielen Bereichen des alltäglichen Lebens werden vom Stromnetz unabhängige Spannungsquellen benutzt, z.B. zum Betrieb von Taschenlampen oder von elektrischen Kleingeräten. Dazu verwendet man elektrochemische Spannungsquellen, die die elektrische Energie direkt aus der Energie gewinnen, die bei chemischen Vorgängen frei wird.

Die bekannteste „Trockenbatterie“ ist die häufig verwendete Taschenlampenbatterie. Diese geht zurück auf den französischen Ingenieur Georges Leclanché, der das sog. Leclanché-Element 1867 anlässlich der Weltausstellung in Paris erstmals öffentlich vorstellte.

Das Leclanché-Element besteht aus einem Zinkzylinder und einem von Aktivkohle-Braunstein-Gemisch umgebenen Graphitstab als Elektroden. Als Elektrolyt dient eine 20%ige Ammoniumchlorid-Lösung, in die die Elektroden eintauchen. Die Elektrolytlösung wird mit Quellmitteln, wie z.B. Mehl, Stärke oder Sägemehl eingedickt, so daß eine bessere Handhabung gewährleistet ist. Die Zinkelektrode wird in Form eines Bechers hergestellt, so daß sie gleichzeitig die Funktion des Batteriebehälters übernimmt.

Trotz des Namens „Trockenbatterie“ ist diese nicht trocken, sondern die Elektrolytlösung ist nur gebunden.

Die Zinkelektrode stellt die Anode, die Graphitelektrode die Kathode. Der Braunstein wirkt als Oxidationsmittel und somit als Depolarisator, wie später noch in den Reaktionsgleichungen deutlich wird. Die Aktivkohle wird zugesetzt, um die elektrische Leitfähigkeit der Zelle zu erhöhen.

#### Versuch 4: Leclanché-Element

##### Herstellung eines Leclanché-Elements:

##### Benötigte Geräte:

100 ml-Becherglas, Graphitelektrode, Zinkzylinder (ca. 80 x 125 mm), Extraktionshülse (ca. 30 x 100 mm), durchbohrter Gummistopfen, 2 Krokodilklemmen, 5 Strippen, 1 Amperemeter, 1 Voltmeter, 1 Schiebewiderstand (100  $\Omega$ ), Stativmaterial, Schmirgelpapier, Spielzeugmotor, Spatel, Glasstäbe, diverse Bechergläser, Waage, Meßzylinder

##### Benötigte Chemikalien:

gepulverte Aktivkohle, gepulverter Braunstein, Ammoniumchlorid-Lösung ( $w = 0,2$ ), Weizenmehl

### Versuchsdurchführung:

Ein rechtwinkliges Zinkblech wird mit Schmirgelpapier gesäubert und zu einem Zylinder gebogen, der an der Innenwand eines 100 ml-Becherglases (hohe Form) anliegt. Am oberen Rand des Zylinders befindet sich zwecks Anschluß einer Krokodilklemme eine nach außen gebogene Ecke des Zylinders. In das Becherglas füllt man eine Mischung von 30 g Mehl und 35 ml Ammoniumchlorid-Lösung.

7 g Aktivkohle und 40 g Mangan(IV)-oxid werden mit einem Glasstab in einem Becherglas vermengt. Durch Zugabe von 40 ml Ammoniumchlorid-Lösung erhält man eine Paste, die in eine Extraktionshülse gefüllt wird. Die Hülse wird durch einen durchbohrten Stopfen, durch den eine Graphitelektrode geführt ist, verschlossen. Die so vorbereitete Extraktionshülse wird nun in das Becherglas mit der Elektrolytpaste und dem Zinkzylinder gestellt und eventuell mit Hilfe einer Stativklemme parallel zum Zylinder ausgerichtet.

Man erhält auf diese Weise ein sog. Trockenelement.

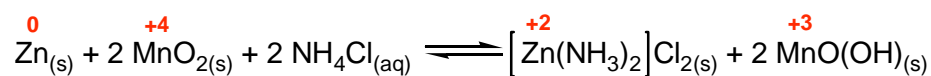
Mit dieser hergestellten Batterie kann man nun verschiedene Versuche durchführen:

1. Messen der Ruhespannung im unbelasteten Zustand
2. Messen des Spannungsabfalls bei Belastung der Zelle
3. Versorgung eines Motors mit Strom durch die Batterie

### Reaktionsgleichungen:

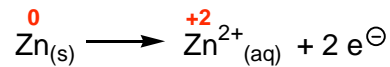
Die Zellreaktionen, besonders die Teilreaktionen an der Graphit-Braunstein-Elektrode sind äußerst komplex, lassen sich aber insgesamt durch folgende Bruttogleichung beschreiben:

*Bruttoreaktion:*

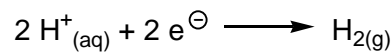


Das Zink wird oxidiert und bildet schließlich ein Diamminzinksalz, das Mangan wird dabei reduziert. Die Gleichungen im einzelnen:

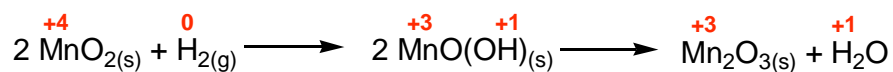
*Negativer Pol (Anode):* Das Zink wird oxidiert, die Zink-Ionen gehen in den Elektrolyten über:



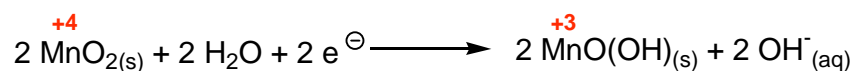
*Positiver Pol (Kathode):* Zunächst werden Wasserstoff-Ionen aus der schwach sauren Elektrolytlösung reduziert, dabei bildet sich gasförmiger Wasserstoff:



Würde nur diese Reaktion ablaufen, so würde der entstehende Wasserstoff die Graphitelektrode mit Gasbläschen umgeben. Dadurch wäre eine weitere Abgabe von Elektronen erschwert, der Stromfluß käme bald zum Stillstand. Aber der zugesetzte Braunstein verhindert nun diese sonst eintretende Polarisation (wirkt als Depolarisator), indem er den entstehenden Wasserstoff oxidiert, wobei er selbst reduziert wird:

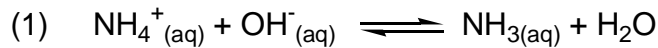


Diese beiden Teilreaktionen an der Kathode laufen gleichzeitig ab, man kann also keinen Wasserstoff nachweisen. Die Komplettreaktion an der Kathode ist also die folgende:

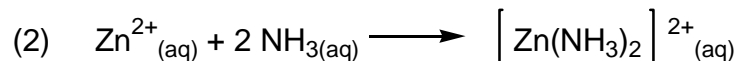


Der Elektrolyt Ammoniumchlorid nimmt an den stromerzeugenden Reaktionen nicht teil, sondern ist nur für ablaufende Sekundärreaktionen verantwortlich.

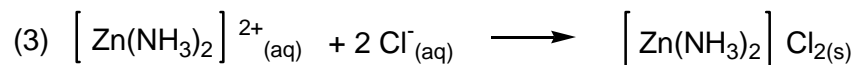
*Reaktionen im Elektrolyten:* Durch den Verbrauch an Protonen wird die Elektrolytlösung an der Kathode mit Hydroxid-Ionen angereichert. Dadurch wird folgendes Gleichgewicht nach rechts verschoben:



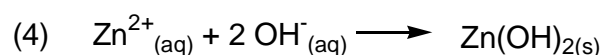
Das so gebildete Ammoniak wird an die an der Anode gebildeten Zink-Ionen komplex gebunden:



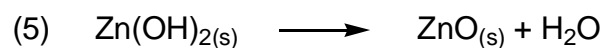
Dieses Komplexion bildet mit den im Elektrolyten befindlichen Chlorid-Ionen einen schwer löslichen Niederschlag, das Diamminzinkchlorid:



Eine weitere Sekundärreaktion ist die Bildung von Zinkhydroxid aus den an der Anode entstehenden Zink-Ionen und den an der Kathode gebildeten Hydroxid-Ionen, die durch Diffusion zusammentreffen:



Dieses Zinkhydroxid „altert“; es entstehen dabei Wasser und Zinkoxid:



Dieser Alterungsprozeß beeinträchtigt die Funktionsfähigkeit der Batterie. Das Zinkoxid setzt sich zum Teil auf den Elektroden ab und erhöht dadurch den elektrischen Widerstand der Zelle. Das Wasser kann aus der Batterie auslaufen, und sie wird schließlich unbrauchbar.

Der Nachteil einer solchen Trockenbatterie lag bisher darin, daß sie nicht wieder aufladbar war, da die Sekundärreaktionen scheinbar irreversibel waren. Die neuere Forschung hat

mittlerweile jedoch Möglichkeiten gefunden, solche Trockenbatterien wieder aufzuladen und für den Gebrauch wieder funktionstüchtig zu machen, worauf ich aber hier nicht näher eingehen möchte.

Im folgenden ersten Teilversuch soll die Ruhespannung des Leclanché-Elements gemessen werden. Dazu werde ich zunächst mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung die theoretisch mögliche Ruhespannung berechnen.

*Abschätzung der Ruhespannung (Zellspannung im unbelasteten Zustand):*

Nernst'sche Gleichung:

$$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung, in der man die beteiligten Redoxpaare betrachtet, kann man die Zellspannung im unbelasteten Zustand berechnen. Das Potential eines Halbelements setzt sich additiv aus dem für das Redoxpaar charakteristischen Normalpotential  $E^0$  und einem konzentrationsabhängigen Glied zusammen. Die EMK (elektromotorische Kraft; Ruhespannung) des Elements (hier der Batterie) erhält man aus der Differenz der Redoxpotentiale der Halbelemente:

$$\Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}}$$



$$\begin{aligned}
E_{\text{Kathode}} &= E_{\text{MnO(OH)/MnO}_2} \\
&= E^\circ_{\text{MnO(OH)/MnO}_2} + \frac{0,059 \text{ V}}{1} \cdot \log[\text{H}^+] \\
&= 1,014 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_{\text{Anode}} &= E_{\text{Zn/Zn}^{2+}} \\
&= E^\circ_{\text{Zn/Zn}^{2+}} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \log[\text{Zn}^{2+}] \\
&= -0,76 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \log[\text{Zn}^{2+}]
\end{aligned}$$

Das Elektrodenpotential an der Anode ist von der Zinkionenkonzentration, das an der Kathode von der Hydroniumionenkonzentration (also vom pH-Wert) abhängig.

Der pH-Wert einer 20%igen Ammoniumchloridlösung liegt bei etwa 4,5. Die Konzentration der Zink-Ionen ist jedoch nicht exakt zu ermitteln, d.h. die Batteriespannung ist in diesem Fall nicht genau zu berechnen. Unter der Annahme, die Konzentration betrage etwa 1 mol/l, ergibt sich folgende Rechnung:

$$\begin{aligned}
E_{\text{Kathode}} &= 1,014 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \times 4,5 = \underline{0,7485 \text{ V}} \\
E_{\text{Anode}} &= -0,76 \text{ V} + 0,0295 \text{ V} \times \log 1 = \underline{-0,76 \text{ V}}
\end{aligned}$$

Daraus folgt für die Ruhespannung:

$$\Delta E = 0,7485 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,5085 \text{ V}$$

Dies ist aufgrund obiger Annahme nur ein angenäherter Wert. Man findet bei den Batterien Schwankungen zwischen 1,35 V und 1,72 V, je nach verwendeten Rohstoffen.

Mit meinem selbst hergestellten Leclanché-Element konnte ich bei der ersten Messung eine Spannung von 1,49 V erreichen, je öfter die Batterie in Gebrauch ist, desto mehr sinkt die Ruhespannung ab. Auf dieses Problem komme ich im nächsten Abschnitt zu sprechen.

### *Erklärung des Spannungsabfalls bei Belastung der Zelle:*

Bei Belastung der Zelle mißt man eine geringere Spannung als im Ruhezustand, die sog. Arbeitsspannung. Diese ist umso niedriger, je höher die Belastung ist und nimmt während der Belastung weiter ab. Beendet man die Stromentnahme, „erholt“ sich die Batterie wieder, d.h. die Spannung steigt wieder an, erreicht jedoch die ursprüngliche Ruhespannung nicht mehr. Liefert die Batterie nur noch eine Spannung von etwa 0,75 V, so ist sie für den Gebrauch nicht mehr geeignet und gilt als entladen.

Dieser Spannungsabfall bei Belastung läßt sich wie folgt erklären:

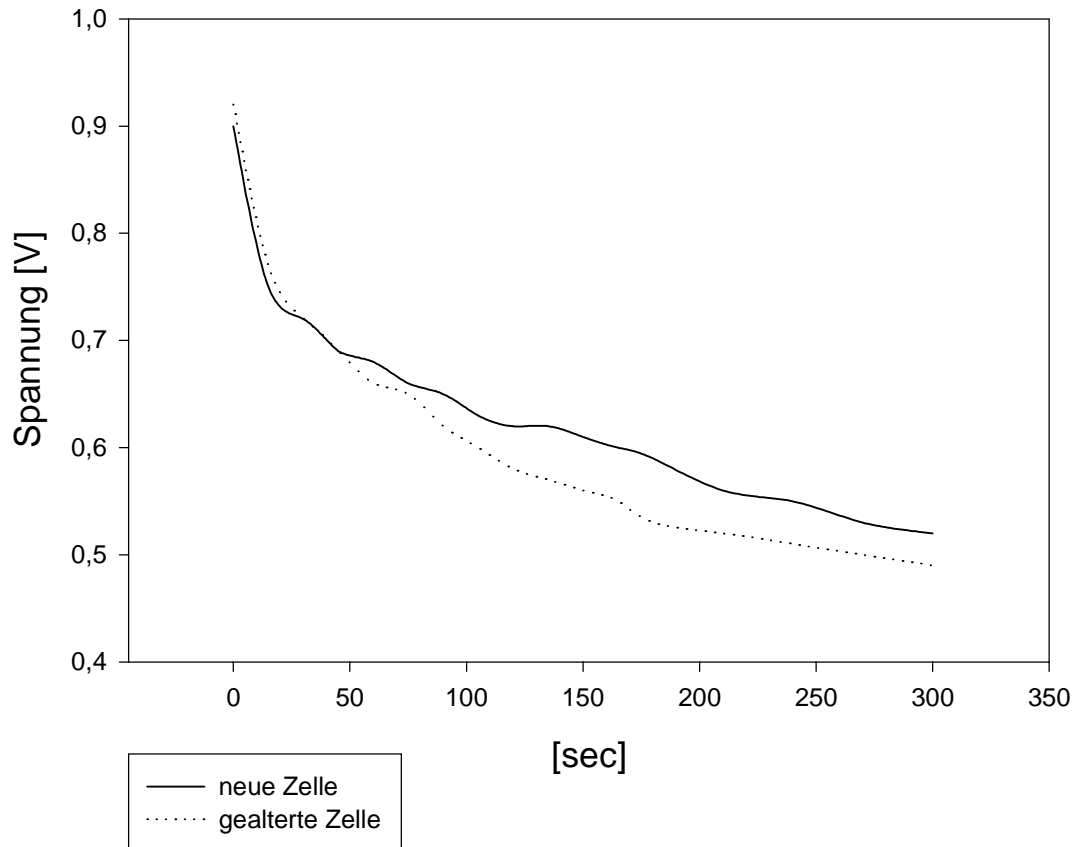
Während des Stromflusses entstehen an der Zink-Elektrode laufend Zink-Ionen und an der Graphit-Elektrode laufend Hydroxid-Ionen. Während der Belastung entstehen an den Elektroden nun pro Zeiteinheit mehr Ionen, als durch die anschließenden Sekundärreaktionen gleichzeitig verbraucht werden können.

Dadurch erhöht sich sowohl die Zinkionenkonzentration und damit das Zinkelektrodenpotential als auch die Hydroxidionenkonzentration und damit der pH-Wert. Beides führt aufgrund der Nernst'schen Gleichung zu einer Verringerung der Spannung (siehe Rechnung). Nach Beendigung der Stromentnahme verringern sich die Ionenkonzentrationen an den Elektroden wieder, und die Batterie kann sich wieder erholen.

Bei einer fortgesetzten Stromentnahme verbrauchen sich die Elektrodenmaterialien, da sich, wie bereits erwähnt, die Zink-Elektrode mit einer isolierenden Zinkoxidschicht überzieht.

Dadurch erreicht die Batterie die Ruhespannung nicht mehr.

Diese Entladung bei einer angelegten Stromstärke von 20 mA ist im folgenden Zeit-Spannungs-Diagramm dargestellt. Man kann dabei deutlich erkennen, daß die Spannung einer gealterten Zelle schneller sinkt, als die einer neuen Zelle:



### III. Mn(VII): Die „unbekannte“ Verbindung:

Im folgenden Abschnitt soll das Mangan in der Oxidationsstufe +7 betrachtet werden. Die zweifelsohne wohl bekannteste Verbindung ist hier das Kaliumpermanganat.

Ich möchte hier jedoch in einem sehr effektvollen Versuch eine eher „unbekannte“ Verbindung vorstellen, das Dimanganheptoxid  $Mn_2O_7$ .

Es handelt sich dabei um eine dunkle, metallisch grünlich-braun schimmernde, ölige Flüssigkeit, deren Struktur aus zwei eckenverknüpften Teraedern besteht. Diese bildet mit überschüssigem Wasser die sonst schwer isolierbare Permangansäure. Beim Erwärmen zersetzt sich das Oxid explosionsartig unter Bildung von Braunstein und Sauerstoff.

Organische Stoffe reagieren mit Dimanganheptoxid heftig unter Entzündung oder Explosion wie folgt:

## Versuch 5: Zeus'sche Blitze

### Benötigte Geräte:

Standzylinder, diverse Pipetten, Peleusball, Spatel

### Benötigte Chemikalien:

konz. Schwefelsäure, Ethanol, Kaliumpermanganat

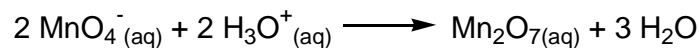
### Versuchsdurchführung:

In dem Standzylinder werden etwa 30 ml konz. Schwefelsäure mit etwa 20 ml Ethanol überschichtet. Dazu gibt man etwa eine Spatelspitze (sehr wenig!) festes Kaliumpermanganat. Nach ungefähr 30 sec. kann man Blitze erkennen.

**VORSICHT:** Es dauert sehr lange bis die Reaktion abgeschlossen ist! Vor dem Ausgießen die Schwefelsäure mit viel Eiswasser verdünnen, um eine Entzündung des Ethanol zu verhindern.

### Reaktionsgleichungen:

Die Permanganat-Anionen reagieren zunächst mit den vorhandenen Protonen unter Abspaltung von Wasser zum Dimanganheptoxid. Dieses Oxid verpufft in Gegenwart organischer Substanzen (hier Ethanol) kräftig unter Ausstoßen brauner Mangan(III)-oxid-Flocken und Sauerstoffbildung.



#### IV. Die Besonderheit – schön verpackt:

Die Besonderheit des Mangans, in vielen Oxidationsstufen vorzukommen und damit auch Verbindungen verschiedener Farbrichtungen zu bilden, kann man in einem sehr schönen Versuch, der auch gut für die Schule geeignet ist, zeigen. Dieser soll den Abschluß des Vortrags bilden.

#### **Versuch 6: Das wahre Märchen vom Fischer und seiner Frau**

##### Benötigte Geräte:

ein großer Standzylinder, eine pneumatische Wanne oder große Kristallisierschale, Magnetrührer, Rührfisch, versch. Flaschen, in die die benötigten Mengen an Lösungen vor Versuchsbeginn schon abgefüllt werden können

##### Benötigte Chemikalien:

(A) Natriumsulfit-Lösung: 30g/200ml; (B) NaOH-Lösung:  $c=1 \text{ mol/l}$ ; (C) Schwefelsäure:  $c=1 \text{ mol/l}$ ; (D) Kaliumpermanganat-Lösung: 0,1g/100ml; (E) Bariumchlorid-Lösung: 20g/100ml; (F) Natriumhydrogencarbonat-Lösung: gesättigt; (G) frische Aufschlämmung von Natriumhydrogencarbonat und farblosem (!) Spülmittel

##### Versuchsdurchführung:

75 ml der Lösung A werden mit 75 ml der Lösung B gemischt und als Vorlage in den Standzylinder gegeben, der in der Kristallisierschale steht (Lösungen erst kurz vor Versuchsbeginn zusammengeben!). Während man nun folgendes Märchen (sinngemäß) erzählt, werden an den entsprechenden Stellen die weiteren Lösungen hinzugegeben:

*Es war einmal ein Fischer, der wohnte mit seiner Frau in einer alten Hütte am See und ging jeden Tag zum Angeln hinaus.*

*Eines Tages hing ein großer Fisch an der Angel. Der sprach: „Lieber Fischer, ich bitte Dich, laß mich leben, ich bin kein richtiger Fisch, ich bin ein verwünschter Prinz. Was hilft es Dir, wenn Du mich tötest, ich würde doch nicht schmecken. Laß mich frei. Ich will Dir zum Dank auch etwas schenken!“ „Nun denn“, sagte der Fischer, „ich lasse Dich am Leben.“ „Vielen Dank“, sagte der Fisch, „ich schenke Dir dafür diese Flasche. (Flasche mit Lösung C zeigen)*

*Ein Fischer trinkt doch gern. Gießt Du ein paar Tropfen daraus in ein Getränk, so wird es sich in jedes andere Getränk verwandeln, das Du Dir wünschst!“ Und schon war der Fisch im Wasser verschwunden.*

*Der Fischer lief schleunigst heim zu seiner Frau und erzählte ihr alles. Die Frau war natürlich neugierig und wollte das gleich ausprobieren, hatte sie doch von der Nachbarin eine Flasche Heidelbeersaft bekommen (Flasche mit Lösung D zeigen), den sie abscheulich fand. „Wenn der Fisch die Wahrheit gesagt hat, dann verwandle mir diesen Heidelbeersaft in Waldmeisterbowle“, forderte die Frau. Der Fischer gab einen Tropfen aus der Zauberflasche in ein Trinkglas (einen Tropfen der Lösung C in die Vorlage geben) und kippte den Heidelbeersaft hinzu (3,7 ml der Lösung D langsam am Rand des Gefäßes einlaufen lassen / Grünfärbung) und wirklich – es war Waldmeisterbowle in dem Glas.*

*Die Frau wollte schon trinken, doch sie setzte das Glas wieder ab und sagte: „Du hast die Flasche von dem Fisch bekommen. Du darfst Dir zuerst etwas wünschen!“ Und der Fischer wünschte sich Rum, weil er den besonders gerne mochte. Er goß etwas vom Zaubermittel in das Glas hinzu (9 ml der Lösung C hinzufügen / Braunfärbung) und tatsächlich – er hatte ein Glas Rum vor sich!*

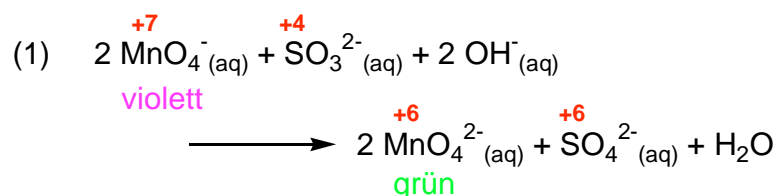
*Als er gerade trinken wollte, bremste ihn seine Frau und rief: „Mann, laß uns etwas Besseres wünschen. Laß uns geschmolzenes Gold aus dem Rum machen, das ist auch flüssig. Irgendwann erstarrt es und wir sind reich und haben bis an unser Lebensende ausgesorgt.“ Der Fischer wollte seiner Frau nicht widersprechen und gab zuerst einige Tropfen, dann immer mehr von dem Zaubermittel dazu (60-70 ml der Lösung C hinzugeben / Lösung wird farblos). Was er bekam war – klares Wasser! Er hatte den ganzen Rest der Zaubertropfen hinzugegeben, doch es blieb klares Wasser und man sah keinen goldenen Schimmer. Die Frau goß noch mehr von ihrem Heidelbeersaft hinzu (4,5 ml der Lösung D zufügen / auch diese Lösung wird sofort entfärbt). Doch alles Rühren und Wünschen half nichts. Es blieb klares Wasser.*

*Plötzlich stand ein wunderschöner Prinz im Raum, der sagte: „Ihr habt mich erlöst. Ich war durch einen Zauber in einen Fisch verwandelt und zwar zur Strafe für meine schlechten Chemiekennnisse. Ich sollte solange ein Fisch bleiben, bis ich einen Menschen fände, der noch weniger von der Chemie verstünde als ich einst. Ihr habt noch nicht einmal gewußt, daß Gold einen Schmelzpunkt von 1063°C hat. Wäre Euch Euer törichter Wunsch erfüllt worden, so hätte die heiße Goldmasse das Glas gesprengt und wäre überall hingelaufen. Es hätte Eure Hütte im Nu entzündet und Ihr wäret elendiglich verbrannt.“ Der Fischer und seine Frau*

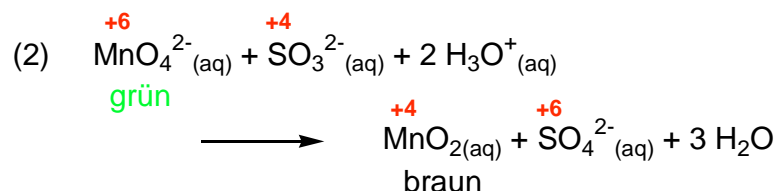
standen wie versteinert. „Doch Ihr habt mich erlöst“, fuhr der Prinz fort, „ich will Euch noch eine Freude machen. Darf es ein Sekt sein?“ (37,5 ml der Lösung F hinzufügen / kurzes Aufschäumen der Lösung) Und schon perlte der Sekt im Glas. „Oder trinkt Ihr lieber Milch?“ (37,5 ml der Lösung E zugeben / die Flüssigkeit wird milchig weiß) Und er zauberte Milch. „Oder wünscht Ihr Euch Schlagsahne?“ (eine relativ große Menge der Aufschlämmung G zufügen / es schäumt auf und fließt in den Untersatz) Der schöne Prinz verwandelte die Milch in Schlagsahne und verschwand. Die Sahne wollte kein Ende nehmen. Die Fischersleute aßen und aßen und wenn sie nicht gestorben sind, dann essen sie noch heute.

### Reaktionsgleichungen:

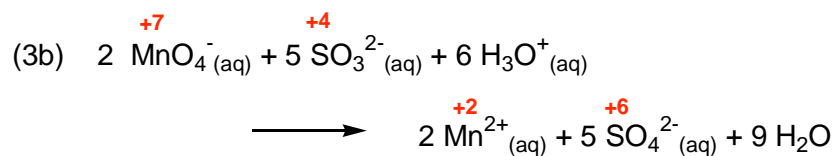
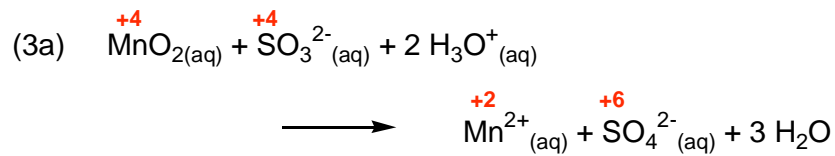
Im ersten Teil handelt es sich um das sog. „mineralische Chamäleon“. In der Vorlage befindet sich alkalische Sulfitlösung. Nach Zugabe von Permanganat-Ionen werden diese sofort zu Manganat-Ionen reduziert, wobei der Schwefel des Sulfits oxidiert wird. Dadurch wechselt die Farbe von violett nach grün (die „Zaubertropfen“, die hier zugegeben werden, gehören nur zum Märchen, sind an der ersten Reaktion jedoch nicht beteiligt, dürfen also die Alkalität nicht gefährden):



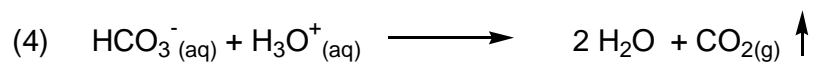
Nach Zugabe des Zaubermittels Schwefelsäure wird das Mangan weiter reduziert und man erhält kolloidal gelösten Braunstein, der die Lösung braun färbt:



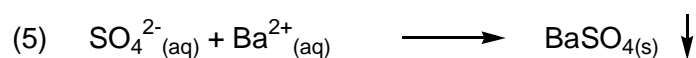
Durch einen Überschuß an Schwefelsäure wird das Mangan weiter bis zur Oxidationsstufe +2 reduziert, und auch erneut zugegebene Permanganat-Ionen werden sofort von der Oxidationsstufe +7 in die Oxidationsstufe +2 überführt. Man erhält so eine farblose Lösung:



Durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat-Lösung wird Kohlendioxid freigesetzt, der ein Aufschäumen der Lösung bewirkt:



Anschließend wird durch Zugabe von Bariumchlorid-Lösung Bariumsulfat ausgefällt, welches die milchig weiße Trübung bewirkt:



Die letzte Reaktion, bei der „Schlagsahne“ entsteht, ist eine Abwandlung von Reaktion (4). Der Trick ist der Zusatz eines schaubildenden Mittels (Spülmittel).

Mit der Beschreibung dieses Versuchs möchte ich das von mir gewählte Thema „Mangan“ beenden und hoffe, einige interessante neue Aspekte geliefert zu haben, die man auch gut in der Schule verwerten kann.



## Literaturverzeichnis:

### Bücher:

- Dehnert, Klaus [u.a.] (Hrsg.): Allgemeine Chemie. – Hannover: Herrmann Schroedel Verlag KG 1979.
- Falbe, Jürgen; Regitz, Manfred (Hrsg.): Römpp-Lexikon Chemie. Bearb. von Eckard Amelingmeier ... 10., völlig überarb. Auflage. – Stuttgart; New York: Thieme 1996.
- Fluck, Ekkehard: Anorganisches Grundpraktikum: für Chemiker und Studierende d. Naturwiss. Ekkehard Fluck, Carl Mahr. 6., bearb. u. erg. Aufl. – Weinheim; Deerfield Beach, Florida; Basel: Verlag Chemie 1985.
- Gerstner, Ernst: Skriptum zum Anorganisch-chemischen Praktikum für Lehramtskandidaten (Teil I und II). 3. teilweise neu bearbeitete und erweiterte Auflage. – Marburg 1993.
- Glöckner, W.; Jansen, W.; Weissenhorn, R.G. (Hrsg.): Handbuch der experimentellen Chemie: Sekundarbereich II. Band 6: Elektrochemie. – Köln: Aulis Verlag Deubner & Co KG 1994.
- Holleman, Arnold F.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Begr. von A.F. Holleman. Fortgef. von Egon Wiberg. 91. – 100., verb. und stark erw. Aufl. von Nils Wiberg. – Berlin; New York: de Gruyter 1985.
- Jander, Gerhart: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie: mit 45 Tabellen. Jander; Blasius. 14., neu bearb. Aufl. von Joachim Strähle und Eberhard Schweda. – Stuttgart: Hirzel 1995.
- Keune, Hans; Filbry, Wolfgang: Chemische Schulexperimente. Band 2: Anorganische Chemie, erster Teil. – Berlin: Volk und Wissen 1976.

- Riedel, Erwin: Anorganische Chemie. 2., verb. Aufl. – Berlin; New York: de Gruyter 1990.
- Tausch, Michael; v. Wachtendonk, Magdalene: Chemie SII. Stoff-Formel-Umwelt. Bearb. von Horst Deissenberger, Hans-Rainer Porth, Michael Tausch, Magdalene von Wachtendonk und Rudolf Georg Weissenhorn. 2. Aufl. – Bamberg: Verlag C.C. Buchner 1993.

Zeitschriftenaufsätze:

- Höner, Kerstin: Kinetisch-katalytische Spurenanalyse am Beispiel von Mn(II)-Ionen und Nitrilotriessigsäure. In: PdN Chemie 46. Jg. (1997) Heft 5, Seite 36 – 42.
- Perlewitz, Gerhard; Weyer, Brigitte: Das wahre Märchen vom Fischer und seiner Frau - ein Stück „Unterhaltungskemie“. In: MNU 35. Jg. (1982) Heft 6, Seite 355 – 357.
- Pfeifer, Peter: Nachweis von Kupfer, Eisen und Mangan als Legierungsbestandteile von Aluminiummaterialien. In: NiU Physik/Chemie 36. Jg. (1988) Heft 37, Seite 33.
- Pfeil, Hermann: Auslaufsichere Trockenbatterien. In: PdN Chemie 29. Jg. (1980) Heft 5, Seite 143 – 148.
- Wittke, Georg: Lösen und Trennen von Substanzgemischen. In: PdN Chemie 29. Jg. (1980) Heft 5, Seite 129 – 134.