

Alle Chromverbindungen geben mit Phosphorsalz oder Borax eine grüne Perle; *Probe auf Cr.*

Die VII. Gruppe umfasst die Elemente:

- | | | |
|------------|-----------|-----------------------|
| | 2. Fluor. | 3. Chlor. |
| 4. Mangan. | | 5. Brom. |
| | | 7. Jod. ¹⁾ |

Auch in dieser Gruppe ist das typische Element, das Fluor, sowie die Elemente der unpaaren Reihen, das Chlor, Brom, Jod nur metalloïd. Mit Wasserstoff vereinigen sich dieselben zu den flüchtigen Hydrüren, FIH , ClH , BrH , JH . Fluor geht mit Sauerstoff keine Verbindung ein; den höchsten Oxyden von Chlor, Brom, Jod, welche übrigens für sich nicht bekannt sind, entsprechen die Säuren ClO_4H , BrO_4H und JO_4H . In gleicher Weise liefert das den Schwermetallen zugehörnde Mangan, der alleinige Repräsentant der paaren Reihen, die Säure MnO_4H , deren Anhydrid, das *Manganheptoxyd*, Mn_2O_7 , sich jedoch darstellen lässt; mit Wasserstoff verbindet sich Mangan nicht; cf. pag. 30. Das Fluor zeigt wieder als typisches Element vielfach Analogien mit den drei Elementen der unpaaren Reihen; cf. pag. 27.

Fluor.

$F\lambda = 19.0.$

Das Fluor findet sich hauptsächlich als Flussspath, $CaFl_2$, ferner als Kryolith, $AlFl_3 \cdot 3FNa$; spurenweise kommt es vor im Meerwasser und einigen Mineralquellen; dann wurde es nachgewiesen im Schmelz der Zähne, in den Knochen, im Blut, Gehirn, in der Milch und in verschiedenen Pflanzen. Fluor besitzt eine

¹⁾ Vgl. pag. 37, Anm. 1.

so starke Affinität zu fast allen Elementen, dass es trotz mannigfacher Versuche erst 1886 isolirt werden konnte. In diesem Jahre erhielt es Moissan durch Elektrolyse von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure bei niedriger Temperatur als schwach gelbgrünes Gas.¹⁾ Schon im Dunkeln verbindet sich das Fluor mit Wasserstoff; daher entzündet sich viele organische Körper, wie Alkohol, Aether, Terpentin u. a. im Fluorgas. Jod, Schwefel, Silicium und einige Metalle verbrennen in ihm. Wasser wird zersetzt unter Bildung von Flusssäure und ozonisirtem Sauerstoff. Aus Chloriden, Bromiden und Jodiden macht Fluor die respectiven Elemente frei.

Seine wichtigste Verbindung, der **Fluorwasserstoff**, FH , wird dargestellt durch Erhitzen von Flussspathpulver mit concentrirter Schwefelsäure in einer Blei- oder Platinretorte, da Glasgefäße zu sehr angegriffen werden: $\text{CaF}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_4\text{Ca} + 2 \text{FH}$.²⁾ Der wasserfreie Fluorwasserstoff ist eine farblose, sehr flüchtige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom Siedep. 19° und dem spec. Gew. 0.98 (12°). Zur Verflüssigung des gasförmigen Fluorwasserstoffes ist aber eine Abkühlung auf -20° nothwendig³⁾; bei -102.5° wird er fest. Auch seine concentrirte wässrige Lösung, welche »Flusssäure« genannt wird, raucht an der Luft stark; beim Erhitzen derselben entweicht Fluorwasserstoff und bei 120° destillirt eine Flusssäure vom spec. Gew. 1.15 mit 36 Proc. FH . Die flüssige, ebenso wie die gasförmige Säure sind giftig, wirken äusserst ätzend, erzeugen auf der Haut schmerzhaftige Wunden und Geschwüre. Mit Ausnahme von Blei, Gold und Platin⁴⁾ löst Flusssäure alle Metalle zu *Fluoriden*⁵⁾;

¹⁾ Moissan's Apparät bestand aus einem Platinrohr mit Flussspathverschlüssen; die Anode war aus Platin-Iridium hergestellt.

²⁾ Wasserfreien Fluorwasserstoff erhält man durch Erhitzen von Fluorwasserstoff-Fluorkalium: $\text{HF} : \text{FK} = \text{FK} + \text{FH}$.

³⁾ Es hängt dies damit zusammen, dass bei niedriger Temperatur das Molekül des Fluorwasserstoffes gleich $2 \text{FH} = \text{HF} : \text{FH}$ ist!

⁴⁾ Flusssäure wird daher in Flaschen aus Blei, Platin oder Kautschuk aufbewahrt.

⁵⁾ Die Fluormetalle oder Fluoride stellt man dar durch Einwirkung von Flusssäure auf Oxyde, Hydroxyde oder Carbo-

Borsäure und Kieselsäure verwandelt sie in die flüchtigen Fluoride, BF_3 resp. SiF_4 . Auf letzterer Thatsache beruht das »Aetzen des Glases« und das »Aufschliessen der Silicate« mittelst Flusssäure; cf. pag. 206.

Die Flusssäure lässt sich daran *erkennen*, dass sie Glas anätzt¹⁾ und mit Chlorbaryum, nicht aber mit Silberlösung, einen weissen Niederschlag gibt: $\text{BaCl}_2 + 2 \text{FH} = \text{BaF}_2 + 2 \text{ClH}$ ²⁾.

Da das Fluor, wie auch die den unpaaren Reihen angehörenden Elemente Chlor, Brom, Jod mit Metallen direct zu Salzen, den *Fluoriden*, *Chloriden*, *Bromiden*, *Jodiden*, sich vereinigen, so hat man diese Elemente »Halogene« d. i. »Salzbildner« (von $\alpha\lambda\zeta$, Salz, γεννάω, ich erzeuge) genannt. Wegen ihrer grossen Affinität zu den meisten anderen Körpern kommen sie in der Natur nicht in freiem Zustande vor, und zwar findet sich das

Chlor

Cl = 35.5

namentlich als Kochsalz, ClNa , pag. 88. Wird letzteres mit Braunstein, MnO_2 , und Schwefelsäure, SO_4H_2 , erhitzt, dann entweicht Chlor³⁾ in Form eines grünlich gelben Gases ($\chi\lambda\omega\rho\acute{o}\varsigma$, grünlich gelb): I. $2 \text{ClNa} + \text{SO}_4\text{H}_2 = 2 \text{ClH} + \text{SO}_4\text{Na}_2$; II. $\text{MnO}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 =$

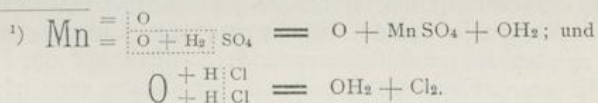
nate. In Wasser unlöslich sind die Fluoride der Metalle der alkalischen Erden, sowie des Aluminiums und der anderen Erdmetalle. Manche verbinden sich mit Fluorwasserstoff zu festen krystallinen Doppelsalzen, die saure Fluoride genannt werden.

¹⁾ Zum *Nachweis des Fluors* erwärmt man die Fluorverbindung mit concentrirter Schwefelsäure in einem Platintiegel, den man mit einem Uhrglas bedeckt hält. Letzteres ist mit Wachs überzogen, in das man Schriftzüge eingravirt hat: nach einiger Zeit und nach dem Entfernen des Wachses erscheinen die Schriftzüge im Glase eingätzt.

²⁾ Fluorbaryum löst sich, zum Unterschiede von schwefelsaurem Baryum, in kochender Salzsäure. — Fluorsilber, ist, im Gegensatz zu Chlor-, Brom- und Jodsilber, in Wasser löslich!

³⁾ Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt, aber erst von Gay-Lussac und Thénard (1809), sowie von Davy (1810) als Element erkannt.

$O + MnSO_4 + OH_2$; III. $O + 2 ClH = OH_2 + Cl_2$ ¹⁾. Ferner lässt sich Chlor darstellen durch Erhitzen von Braunstein, MnO_2 , mit Salzsäure, ClH : $MnO_2 + 4 ClH = MnCl_2 + Cl_2 + 2 H_2O$,²⁾ oder durch Behandeln von Chlorkalk mit Salzsäure resp. Schwefelsäure; cf. pag. 130, Anm. 3. Chlor ist giftig; es besitzt einen erstickenden, die Schleimhäute stark reizenden Geruch; spec. Gew. 2.45. Unter einem Druck von 6 Atmosphären (unter gewöhnlichem Luftdruck bei -40^0) verdichtet sich Chlor zu einer gelben Flüssigkeit, die bei -102^0 erstarrt; Siedep. -33.5^0 . Bei 15^0 absorbiert³⁾ 1 Vol. Wasser 2.37 Vol. Chlor; diese wässrige Lösung des Chlors heisst Chlorwasser, [Aqua chlorata]⁴⁾; aus der bei 0^0 gesättigten Lösung scheiden sich



Verwendet man an Stelle von Chlornatrium Brom- resp. Jodnatrium, so erhält man Brom resp. Jod, denn $O + 2 HBr = OH_2 + Br_2$, und $O + 2 HJ = OH_2 + J_2$!

²⁾ In kalter concentrirter Salzsäure löst sich Mangan-dioxyd, MnO_2 , zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche *Mangantetrachlorid*, $MnCl_4$, enthält: $MnO_2 + 4 HCl = MnCl_4 + 2 H_2O$. Beim Erwärmen zerlegt sich dieses: $MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$; daher ist es möglich, durch starkes Abkühlen die Chlorentwicklung fast momentan zum Stillstand zu bringen! — Technisch gewinnt man Chlor auch nach den Processen von Deacon: Ein Gemisch von Salzsäure und Luft wird über ca. 400^0 heisse Ziegelsteine, welche mit Kupfersalzen getränkt sind, geleitet, oder von Mond: Umwandlung von Nickeloxydul mittelst Salmiakdampf in Nickelchlorür (Nebenproduct ist Ammoniak) und Zersetzen des Nickelchlorürs bei höherer Temperatur im Luftstrom, u. a. m. — Besonders reines Chlor entsteht beim Erwärmen von Salzsäure mit Chromsäure (Kaliumdichromat und Schwefelsäure): $2 CrO_3 + 12 ClH = 2 CrCl_3 + 6 Cl + 6 H_2O$. — Für Laboratoriumszwecke ist sehr bequem die Darstellung des Chlors im Kipp'schen Apparat nach Cl. Winkler, indem man das Gas aus gepressten Chlorkalkwürfeln mittelst Salzsäure entwickelt.

³⁾ In Folge dessen fängt man Chlor über heissem Wasser auf, oder man leitet es auf den Boden der Gefässe, aus welchen das Chlor wegen seines hohen spec. Gewichtes die Luft austreibt.

⁴⁾ Das officinelle Chlorwasser soll mindestens 0.4 Gewichtsproc. Chlor enthalten. Chlorwasser muss im Dunkeln aufbewahrt werden, da es sich am Licht zersetzt: $2 Cl + H_2O = O + 2 ClH$.

gelbe, schuppenförmige Krystalle des Chlorhydrates, $\text{Cl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, ab. Zu fast allen Elementen besitzt Chlor starke Verwandtschaft; z. B. verbrennt unächtes Blattgold (Kupfer) in Chlor zu Kupferchlorid; gepulvertes Antimon und Arsen verwandeln sich beim Einstreuen in Chlorgas unter Funkensprühen in die betr. Chloride; auch Phosphor entzündet sich in einer Chloratmosphäre und verbrennt mit grünlichem Licht. Ebenso energisch verbindet sich Chlor mit Wasserstoff; ein Gemenge gleicher Raumtheile beider Gase explodirt heftig beim Annähern einer Flamme oder im Sonnenlicht, $\text{Cl} + \text{H} = \text{ClH}$: »Chlorknallgas«¹⁾. Daher entzieht auch das Chlor vielen Wasserstoffverbindungen den Wasserstoff unter Bildung von Chlorwasserstoff, z. B.: $2 \text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{O} + 2 \text{ClH}$. Auf derselben Umsetzung beruht die »bleichende, sowie desinficirende Wirkung« des Chlors, indem der *in statu nascendi* frei werdende Sauerstoff die Farbstoffe resp. Fäulnisstoffe durch Oxydation zerstört; cf. pag. 131. Ferner brennt wegen dieser Verwandtschaft eine Wasserstoffflamme in Chlor und, umgekehrt, Chlor im Wasserstoff; cf. pag. 192, Anm. 1. Desgleichen brennt eine Kerze im Chlorgas weiter, nur erscheint ihre Flamme trübroth, weil viel Kohlenstoff (Russ) abgeschieden wird; auch entzündet sich mit Terpentinöl getränktes Papier beim Einführen in Chlorgas unter Ausstossung einer dicken Russwolke. Freies Chlor lässt sich *erkennen* an seinem Geruch, an der bleichenden Wirkung — Indigo, Lackmus werden entfärbt — und an der Bläuung von Jodkaliumstärkepapier: $\text{Cl} + \text{KJ} = \text{ClK} + \text{J}$.

Wie der Fluorwasserstoff ist auch der **Chlorwasserstoff**, ClH , bei mittlerer Temperatur ein Gas. Er findet sich in den Vulcangasen und in geringer Menge im Magensaft. Chlorwasserstoff bildet sich durch directe Vereinigung von Chlor (1 Vol.) und Wasserstoff (1 Vol.), welche sich im zerstreuten Licht ganz allmählich, im Sonnenlicht oder Magnesiumlicht, das

¹⁾ Cf. pag. 3, Anm. 1. Es soll dort übrigens heissen: »Diese Vereinigung von Chlor und Wasserstoff erfolgt nicht spontan in zerstreutem Lichte, u. s. w.

reich ist an chemisch wirksamen Strahlen, spontan unter Explosion (Chlorknallgas) vollzieht; im Dunkeln findet keine Einwirkung statt. Chlorwasserstoff wird dargestellt durch Umsetzung von Kochsalz mit concentrirter Schwefelsäure: $2 \text{ClNa} + \text{SO}_4\text{H}_2 = 2 \text{ClH} + \text{SO}_4\text{Na}_2$; cf. pag. 91. Der entweichende Chlorwasserstoff raucht an feuchter Luft, indem er sich in dem Wasserdampf der Luft löst und dadurch zu Nebeln verdichtet; er schmeckt stark sauer und röthet blaues Lackmuspapier; spec. Gew. 1.278. Durch 40 Atmosphären Druck (10^0) ist Chlorwasserstoff zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbar. Wasser von 15^0 absorbirt das 450fache seines Volumens an Chlorwasserstoff, wobei eine farblose, stark saure, ätzende Flüssigkeit entsteht, welche gewöhnlich **Salzsäure** genannt wird; die bei 15^0 gesättigte Salzsäure hat bei einem Gehalt von ca. 40 Proc. ClH das spec. Gew. 1.2 und raucht an der Luft.¹⁾ Die technisch als Nebenproduct bei der Sodafabrication (l. c.) gewonnene Salzsäure ist sehr unrein; sie enthält Eisen, Arsen, Schwefelsäure etc.: Rohe Salzsäure, Acidum hydrochloricum crudum. Die officinelle reine Salzsäure [Acidum hydrochloricum] enthält 25 Proc. ClH bei einem spec. Gew. von 1.124; eine Mischung gleicher Theile dieser Säure und Wasser bildet die officinelle verdünnte Salzsäure, [Acidum hydrochloricum dilutum]; spec. Gew. 1.062. Chlorwasserstoff erleidet erst bei 1500^0 eine theilweise Zersetzung; cf. pag. 54; er ist also sehr beständig.²⁾ Seine Zusammensetzung ergibt sich aus dem Verhalten gegen Natrium: $\text{Na} + \text{ClH} = \text{ClNa} + \text{H}$; ferner scheidet sich bei der Elektrolyse wässriger Salzsäure am positiven Pol ein Vol. Chlor und am negativen Pol ein Vol. Wasserstoff ab.

¹⁾ Beim Kochen dieser Salzsäure (spec. Gew. 1.2) entweicht zunächst gasförmiger Chlorwasserstoff, dann destillirt bei 110^0 constant eine Säure mit 20.24 Proc. ClH. Aus verdünnteren Lösungen entweicht beim Erhitzen Wasser so lange, bis der Gehalt auf 20.24 Proc. ClH gestiegen ist; alsdann geht diese Säure unverändert über.

²⁾ Dies geht auch schon daraus hervor, dass Chlorwasserstoff in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure sich nicht zersetzt; Bromwasserstoff zerfällt unter gleichen Umständen theilweise, Jodwasserstoff vollständig; cf. pag. 311, Anm. 2.

Viele Metalle zersetzen Chlorwasserstoff, wenn man sie in dem Gase erhitzt: z. B. $\text{Ni} + 2\text{ClH} = \text{NiCl}_2 + \text{H}_2$. Es resultiren hierbei Metallchloride, welche sich auch bilden durch directe Vereinigung der Metalle mit Chlor¹⁾; cf. pag. 300. Es können somit die *Chloride* überhaupt betrachtet werden als Chlorverbindungen oder als Salze der Chlorwasserstoffsäure. Letztere Auffassung erscheint dadurch gerechtfertigt, dass die Metallchloride des Weiteren entstehen aus Metall-oxyden resp. -hydroxyden und Chlorwasserstoffsäure: z. B. $\text{KOH} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$; cf. pag. 73. Ferner resultiren Metallchloride beim Auflösen von Metallen in Salzsäure; cf. pag. 151. Gewisse Metalle, wie Quecksilber, Silber, Gold u. a. werden jedoch von Salzsäure nicht angegriffen.

Salzsäure, oder Chloride bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure, entwickeln mit oxydirenden Substanzen, wie MnO_2 , Chlor; Salzsäure und lösliche Chloride fallen aus Silberlösung weisses käsiges, am Licht sich schwärzendes Chlorsilber, löslich in Ammoniak, unlöslich in verdünnter Salpetersäure; *Nachweis der Salzsäure und Chloride.*²⁾

Von Oxyden des Chlors kennt man mit Sicherheit lediglich: Cl_2O und ClO_2 resp. Cl_2O_4 ; ausserdem existiren die Säuren, ClOH , ClO_2H , ClO_3H , ClO_4H , und von diesen ClO_2H auch nur in Salzen³⁾.

Das Chlormonoxyd, Cl_2O , entsteht beim Ueberleiten von trockenem Chlor über gelbes Quecksilberoxyd in der Kälte als gelbes, dem Chlor ähnlich

¹⁾ Die Chlorverbindungen der Metalloide werden meist durch directe Einwirkung des Chlors auf die betreffenden Elemente dargestellt.

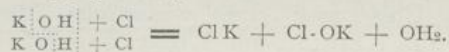
²⁾ Cf. pag. 116. — Vgl. über den *Nachweis des Chlors neben Brom und Jod*, pag. 295, Anm. 1.

³⁾ Die chlorigsauren Salze, *Chlorite*, ClO_2R , bilden sich neben Chloraten bei der Einwirkung von Chlordioxyd, ClO_2 , auf starke Basen: z. B. $2\text{ClO}_2 + 2\text{KOH} = \text{ClO}\cdot\text{OK} + \text{ClO}_2\cdot\text{OK} + \text{H}_2\text{O}$. Früher glaubte man, dass Chlortrioxyd, Cl_2O_3 , entstehe beim Kochen von chlorsaurem Kalium mit Salpetersäure und Arsen-trioxyd; es hat sich aber herausgestellt, dass das entwickelte Gas ein Gemenge ist von Chlordioxyd mit etwas Chlor und Sauerstoff.

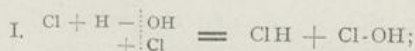
riechendes Gas, welches sich in einer Kältemischung zu einer rothbraunen Flüssigkeit verdichtet; Siedep. 5° : $\text{HgO} + 2\text{Cl}_2 = \text{Cl}_2\text{O} + \text{HgCl}_2$. Es zerfällt leicht, oft mit heftiger Explosion in Chlor und Sauerstoff, und löst sich in Wasser zu unterchloriger Säure, Cl-OH .¹⁾

Chlordioxyd, ClO_2 , resp. **Chlortetroxyd**, Cl_2O_4 , wird erhalten durch Zersetzen von chlorsaurem Kalium, ClO_3K , mit concentrirter Schwefelsäure: I. $2\text{ClO}_3\text{K} + \text{SO}_4\text{H}_2 = 2\text{ClO}_3\text{H} + \text{SO}_4\text{K}_2$, II. $3\text{ClO}_3\text{H} = 2\text{ClO}_2 +$

¹⁾ Unterchlorige Säure ist nur in wässriger Lösung bekannt. Ihre Salze, die *Hypochlorite*, bilden sich bei der Einwirkung von Chlor auf starke Basen in der Kälte (Bleichsalze, cf. pag. 78, Anm. 3 und Chlorkalk, pag. 130 f.); z. B.



Die unterchlorige Säure ist eine schwächere Säure als Kohlensäure, weshalb ihre Salze durch Kohlendioxyd zerlegt werden. Leitet man daher Chlor in die Lösung von Alkalicarbonaten, so enthält dieselbe freie unterchlorige Säure:



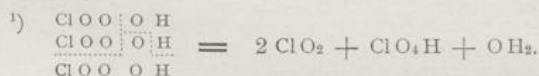
d. h. das Natriumcarbonat dient lediglich zur Neutralisation der Salzsäure, welche im Moment ihrer Bildung entfernt werden muss, weil sonst wieder die umgekehrte Zersetzung eintritt:

$\text{Cl-OH} + \text{H-Cl} = \text{Cl}_2 + \text{OH}_2$! Aehnlich verhalten sich die Lösungen anderer Alkalisalze, z. B.: I. $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{Cl-OH} + \text{ClH}$, II. $\text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{ClH} = \text{ClNa} + \text{SO}_4\text{NaH}$, oder in Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd: I. $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{Cl-OH} + \text{ClH}$, II. $\text{HgO} + 2\text{ClH} = \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Verdünnte Lösungen der unterchlorigen Säure können destillirt werden, concentrirtere dagegen zersetzen sich beim Kochen oder im Licht in Chlor und Sauerstoff, sowie Chlorsäure, ClO_3H : I. $2\text{Cl-OH} = \text{Cl}_2 + \text{O} + \text{OH}_2$; II. $3\text{Cl-OH} = \text{ClO}_3\text{H} + 2\text{ClH}$; III. $2\text{ClH} + 2\text{Cl-OH} = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Die wässrige Lösung der unterchlorigen Säure gibt beim Schütteln mit Quecksilber braunes Quecksilberoxychlorid, $\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ (pag. 162), das in Salzsäure löslich ist: *Unterschied der Cl-OH von Cl*; Wolters. Die Hypochlorite unterscheiden sich von den Chloraten dadurch, dass sie in neutraler oder alkalischer Lösung oxydierend wirken, z. B. $2\text{Ni}(\text{OH})_2$ (grün) + $\text{Cl-O}^-\text{Na} + \text{OH}_2 = 2\text{Ni}(\text{OH})_3$ (schwarz) + ClNa , während die Chlorate nur in saurer Lösung zu oxydiren vermögen!

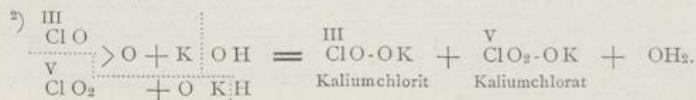
$\text{ClO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}^1$); *Reaction auf Chlorsäure und Chlorate.* Bei gelindem Erwärmen entweicht Chlordioxyd als gelbbraunes, äusserst heftig explodirendes Gas, das in einer Kältemischung zu einer rothbraunen Flüssigkeit vom Siedep. 10^0 condensirt werden kann. Chlordioxyd besitzt einen eigenthümlich chlorartigen, durchdringenden Geruch und kräftig oxydirende Wirkungen; in Wasser löst es sich zu einer gelben Flüssigkeit, welche von Alkalien entfärbt wird unter Bildung von *Alkalichlorit* neben *-chlorat*²). Daher darf das Chlordioxyd auch betrachtet werden als gemischtes Anhydrid der

Chlorig- und Chlorsäure, $\text{Cl}_2\text{O}_4 = \overset{\text{III}}{\text{ClO}}-\text{O}-\overset{\text{V}}{\text{ClO}_2}$; Analogie mit Stickstoffdioxyd, cf. pag. 247.

Durch Umsetzung einer wässrigen Lösung von chlorsaurem Kalium mit Kieselfluorwasserstoffsäure: $2\text{ClO}_3\text{K} + \text{SiFl}_6\text{H}_2 = 2\text{ClO}_3\text{H} + \text{SiFl}_6\text{K}_2$, oder von chlorsaurem Baryum mit Schwefelsäure: $(\text{ClO}_3)_2\text{Ba} + \text{SO}_4\text{H}_2 = 2\text{ClO}_3\text{H} + \text{SO}_4\text{Ba}$, erhält man **Chlorsäure**, ClO_3H . Man filtrirt die Niederschläge, SiFl_6K_2 resp. SO_4Ba , ab und concentrirt das Filtrat im Vacuum, wobei eine wässrige, syrupöse Lösung der Säure vom spec. Gew. 1.28 mit ca. 40 Proc. ClO_3H resultirt. Diese Lösung zersetzt sich schon bei 40^0 in Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure, ClO_4H , und wirkt energisch oxydirend; Papier, Schwefel, Phosphor entzünden sich, mit Salzsäure entwickelt sich Chlor:



Diese Reaction beweist auch, dass die **Ueberchlorsäure**, ClO_4H , gegen concentrirte Schwefelsäure beständig ist: *Unterschied der ClO_3H von ClO_4H , der Chlorate und Perchlorate!* Ferner lassen sich die chlorsauren Salze von den überchlorsauren dadurch unterscheiden, dass die letzteren von Salzsäure nicht angegriffen werden, die Chlorate dagegen mit Salzsäure ein Gemisch von Chlordioxyd und Chlor (von Davy »Euchlorin« genannt) entwickeln!



$\text{ClO}_3\text{H} + 5\text{ClH} = 6\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$. Ihre Salze, die Chlorate, *leicht löslich*:

$\text{ClO}_2\text{-OR}$, entstehen, neben Chloriden, beim Einleiten von Chlor in die heissen concentrirten Lösungen starker Basen: z. B. $6\text{KOH} + 6\text{Cl} = \text{ClO}_3\text{K} + 5\text{ClK} + 3\text{H}_2\text{O}$.¹⁾ Beim Erhitzen mit Kohle oder anderen verbrennlichen Substanzen verhalten sich die Chlorate, z. B. ClO_3K , wie Salpeter, nur wirken sie meist weit heftiger.²⁾ Es geben nämlich die Chlorate bei starkem Glühen ihren ganzen Sauerstoff-Gehalt ab: $\text{ClO}_3\text{K} = \text{ClK} + \text{O}_3$. Bei schwächerem Erhitzen entstehen aber zunächst die überchlorsauren Salze, *Perchlorate*,

$\text{ClO}_3\text{-OR}$: $2\text{ClO}_3\text{K} = \text{ClO}_4\text{K} + \text{ClK} + \text{O}_2$; letztere zerfallen bei höherer Temperatur gleichfalls: $\text{ClO}_4\text{K} = \text{ClK} + \text{O}_4$.³⁾

Durch Destillation von Kaliumperchlorat, ClO_4K , mit Schwefelsäure resultirt nun die **Ueberchlorsäure**, ClO_4H , welche auch bei der Zersetzung von Chlorsäure gebildet wird: $3\text{ClO}_3\text{H} = \text{ClO}_4\text{H} + 2\text{Cl} + 4\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. In reinem Zustande⁴⁾ ist die Ueberchlorsäure eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.78, welche an der Luft stark raucht, heftig oxydirend wirkt, u. a. Papier,

¹⁾ Vgl. pag. 78, Anm. 3, pag. 79, Anm. 1 und pag. 305, Anm. 1 die Umlagerung von unterchloriger Säure: $3\text{ClOH} = \text{ClO}_3\text{H} + 2\text{ClH}$. — Da die Chlorate sämmtlich in Wasser löslich sind, gibt Silberlösung mit Chloraten keinen Niederschlag; betr. des *Nachweises* siehe vorige Seite.

²⁾ So besteht die Zündmasse der schwedischen Zündhölzer aus chlorsaurem Kalium und Schwefelantimon; die Reibfläche enthält rothen Phosphor.

³⁾ Diese Reactionen sind auch deshalb von Wichtigkeit, weil in dem Glührückstand das Chlor der Chlorate resp. Perchlorate mit Silbernitrat nachweisbar ist, indem weder die Chlorate noch die Perchlorate mit Silberlösung Niederschläge geben!

⁴⁾ Kaliumperchlorat, ClO_4K , wird am besten dargestellt durch Erhitzen von Kaliumchlorat, bis die verflüssigte Masse anfängt, fest zu werden. Man wäscht mit wenig kaltem Wasser, erwärmt mit Salzsäure, wäscht nochmals mit Wasser und krystallisirt aus heissem Wasser um. Zur Gewinnung der Säure wird dann das reine trockene Salz mit der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure destillirt; das Destillat erstarrt zu weissen Krystallen, $\text{ClO}_4\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei deren Erhitzen die reine Säure übergeht.

Holz entzündet, auf Holzkohle getropft explodirt und auf der Haut gefährliche Wunden erzeugt.

Die grösste Aehnlichkeit mit Chlor besitzt in seinen chemischen Eigenschaften dessen Atom-Analogon, das

Brom.

Br = 79.8.

Brom findet sich als Natrium- und Magnesiumbromid, BrNa resp. Br_2Mg , im Meerwasser, in vielen Soolquellen (Hall, Kreuznach) und im Wasser des »Todten Meeres«. Es wurde 1826 von Balard in den Mutterlaugen der Bereitung von Kochsalz aus Meerwasser aufgefunden. Diese Mutterlaugen werden mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, cf. pag. 301, Anm. 1; dabei verflüchtigt sich Brom als rothbrauner Dampf, der sich beim Abkühlen zu einer dunkelrothen Flüssigkeit vom Siedep. 63° verdichtet; spec. Gew. 3.187 (0°). Bei -7.3° erstarrt es zu einer festen krystallinen Masse. Brom verwandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in dunkelbraune Dämpfe; sein Dampf greift die Schleimhäute stark an; es riecht unangenehm chlorähnlich ($\beta\rho\acute{\omega}\mu\omicron\varsigma$, Gestank). Brom löst sich in 30 Theilen Wasser mit brauner Farbe: Bromwasser; dasselbe wirkt oxydirend und bleichend, doch weniger energisch als Chlor. Bei 0° scheidet sich aus Bromwasser das Bromhydrat, $\text{Br}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ab, welches bei 15° wieder zerfällt. Zu Desinfectionszwecken kommen in Würfel- oder Stäbchenform gepresste Gemische von Brom und Kieselguhr als Bromum solidificatum in den Handel. Brom färbt Stärkemehl gelb und löst sich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, je nach seiner Menge, gelb bis braun: *Nachweis des Broms.*

Mit Wasserstoff vereinigt sich Brom nur beim Erhitzen (Rothgluth), nicht beim Belichten. **Bromwasserstoff**, BrH , erhält man auch, analog dem Chlorwasserstoff, durch Einwirkung von Säuren auf Brommetalle.¹⁾

¹⁾ Für diesen Zweck ist Phosphorsäure empfehlenswerther als concentrirte Schwefelsäure, da durch letztere der entstehende

Dargestellt wird der Bromwasserstoff meist aus Phosphortribromid durch Umsetzung mit Wasser: $PBr_3 + 3H \cdot OH = PO_3H_3 + 3BrH$. Bromwasserstoff ist ein farbloses an der Luft rauchendes, dem Chlorwasserstoff ähnliches Gas; bei -73^0 verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei -87^0 erstarrt. In Wasser ist es sehr leicht löslich: Bromwasserstoffsäure; bei einem spec. Gew. von 1.515 enthält dieselbe 49.8 Proc. BrH. Die Säure und ihre Salze, die

^I *Bromide*, BrR , Br_2R etc., geben mit Silbernitrat einen blassgelben Niederschlag von Bromsilber, $BrAg^1$), unlöslich in verdünnter Salpetersäure, schwer löslich in Ammoniak. Chlor macht aus der Säure und ihren Salzen Brom frei, welches sich beim Ausschütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in letzteren mit gelber Farbe²⁾ löst: $Cl + KBr = ClK + Br$; *Nachweis des Bromwasserstoffs und der Bromide.*

Bromwasserstoff theilweise zersetzt wird; cf. pag. 311, Anm. 2. — Eine bequeme Methode zur Darstellung von Bromwasserstoff ist folgende: Man leitet Schwefelwasserstoff in Brom: $SH_2 + Br_2 = S + 2BrH$, wäscht das Gas mittelst eines feuchten Gemenges von Bromkalium und rothem Phosphor und verdichtet in einer Kältemischung unter öfterem Zusatz von wenig Wasser in die gekühlte Vorlage. Den mit übergegangenen Schwefelwasserstoff oxydirt man mittelst Brom, filtrirt vom abgeschiedenen Schwefel durch Glaswolle und destillirt die filtrirte Säure über Bromkalium und etwas rothen Phosphor. — Ausserdem lässt sich Bromwasserstoff gewinnen durch Einwirkung von Brom auf Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Anthracen.

¹⁾ Aus einem Gemenge von Bromkalium und Chlorkalium fällt Silbernitrat zunächst alles vorhandene Brom als Bromsilber, dann erst Chlorsilber. Beim Titriren von Bromkalium mit $\frac{1}{10}$ N-Silbernitrat lässt sich übrigens eine Verunreinigung des Bromkaliums durch Chlorkalium leicht daran erkennen, dass man zur vollständigen Fällung des Halogens mehr Silbernitratlösung verbraucht, als sich für die abgewogene Menge des Salzes berechnet. Es rührt dies davon her, dass 35.4 g Chlor ebenso viel (108 g) Silber zur Salzbildung nöthig haben, wie 80 g Brom, weshalb zur Fällung einer Gewichtsmenge Chlor mehr als die doppelte Menge Silbernitrat nothwendig ist, als zur Fällung der gleichen Gewichtsmenge Brom.

²⁾ Diese Reaction dient auch dazu, *Brom neben Jod nachzuweisen*: Man versetzt das Gemenge von Bromid und Jodid mit etwas Chlorwasser und schüttelt mit Schwefelkohlenstoff, welcher das Jod

eingedampft, wobei sich die schwerer löslichen Metallchloride und -sulfate zuerst abscheiden; aus deren Mutterlauge erhält man das Jod durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure; cf. pag. 301, Anm. 1. Das Jod bildet einen grauschwarzen, metallglänzenden Körper, der in rhombischen Tafeln sublimirt; spec. Gew. 4.95; Schmelzp. 113.6°. Gegen 200° siedet das Jod, indem es sich in einen tiefblauen, in verdünnterem Zustand violetten Dampf (ιωειδής, veilchenblau) verwandelt.¹⁾ Jod verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und besitzt einen eigenthümlichen, an Chlor erinnernden Geruch. Es färbt die Haut braun, wirkt etwas ätzend, jedoch bedeutend schwächer als Brom. In Wasser ist es nur wenig löslich; in einer Lösung von Jodmetallen, sowie in Alkohol [Tinctura Jodi], in Aether löst sich Jod mit brauner, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff mit schön violetter Farbe. Stärkelösung wird selbst von minimalen Mengen Jod tief blau gefärbt; die Farbe verschwindet beim Erwärmen, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorschein: *Nachweis des Jods*; cf. pag. 285, Anm. 1. Jod ist ein heftiges Gift.

Jodwasserstoff, JH, wird dargestellt durch Einwirkung von Wasser auf Phosphortriiodid, PJ₃, resp. auf ein Gemenge von rothem Phosphor und Jod: $PJ_3 + 3H \cdot OH = 3JH + PO_3H_3$.²⁾ Jodwasserstoff

¹⁾ Bis 600° besitzt der Jod-Dampf die normale Dichte 126.5, entsprechend der Molekulargröße J₂. Oberhalb 600° nimmt seine Dampfdichte allmählich ab, beträgt gegen 1500° nur noch die Hälfte und bleibt dann constant, was sich aus einer Dissociation der Moleküle J₂ in die freien Atome J + J erklärt; ebenso ist die Dissociation des Bromdampfes bei 1600° vollendet; C. Langer und V. Meyer; cf. pag. 54, Anm. 1.

²⁾ Da von den Halogenen Jod die geringste Affinität zu Wasserstoff besitzt, macht concentrirte Schwefelsäure aus Jodkalium, JK, nicht Jodwasserstoff, sondern Jod frei: I. $2JK + SO_4H_2 = 2JH + SO_4K_2$; II. $SO_4H_2 + 8JH = SH_2 + 4H_2O + 8J$; III. $SO_4H_2 + 2JH = SO_2 + 2H_2O + 2J$; d. h. der im ersten Moment frei gewordene Jodwasserstoff vermag die Schwefelsäure bis zu SH₂ zu reduciren; dann aber erfolgt nur noch Reduction zu SO₂, indem das bei der Reaction entstehende Wasser die Einwirkung mässigt, und in dem Augenblick, in welchem die SH₂-Entwicklung aufhört und die SO₂-Entwicklung beginnt, scheidet sich etwas Schwefel ab: II. a. $2SH_2 + SO_2 = 3S + 2H_2O$. — Einen ähnlichen Verlauf

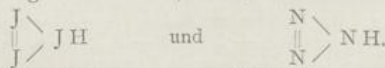
2NaJ + 2H₂O + H₂SO₄ = 2Na₂SO₄ + 2H₂ + 2J

entweicht als farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas, welches sich durch Druck zu einer bei -55° erstarrenden Flüssigkeit verdichtet. In Wasser löst es sich sehr leicht: Jodwasserstoffsäure; bei einem spec. Gew. von 1.66 enthält sie 57.7 Proc. JH und siedet gegen 127° . Die wässrige Säure zersetzt sich allmählich bei Luftzutritt unter Abscheidung von Jod; rasch vollzieht sich diese Zersetzung durch Zusatz oxydirender Mittel, wie Salpetersäure, salpetrige Säure; cf. pag. 248, Anm. 3.

Mit Silbernitrat gibt die Säure und ihre Salze, die *Jodide*¹⁾, JR, J₂R etc., eine hellgelbe Fällung von Jodsilber, JAg, unlöslich in verdünnter Salpetersäure und Ammoniak. Chlor und Brom machen aus der Säure und ihren Salzen Jod frei, welches Stärke bläut und von Chloroform, sowie Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe aufgenommen wird: *Nachweis von Jodwasserstoff und Jodiden.*²⁾

nimmt die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Bromkalium, nur ist der im ersten Moment frei werdende Bromwasserstoff lediglich im Stande, die Schwefelsäure zu SO₂ zu reduciren: $2 \text{BrK} + \text{SO}_4\text{H}_2 = 2 \text{BrH} + \text{SO}_4\text{K}_2$; II. $\text{SO}_4\text{H}_2 + 2 \text{BrH} = \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Br}$; dann aber erfolgt, sobald die nöthige Menge Wasser gebildet wurde, um die concentrirte Schwefelsäure hinreichend zu verdünnen, ausschliesslich eine Entwicklung von Bromwasserstoff! Aus Chlorkalium macht concentrirte Schwefelsäure nur Chlorwasserstoff frei: Chlorwasserstoff wird daher durch concentrirte Schwefelsäure gar nicht, Bromwasserstoff theilweise, Jodwasserstoff so gut wie vollständig zersetzt, so dass Brom (79.8) in seinem Verhalten wieder in der Mitte steht zwischen Chlor (35.4) und Jod (126.5)! Ueberhaupt ist Jodwasserstoff ein energisches Reduktionsmittel!

¹⁾ Die Trihalogenverbindungen der Alkalimetalle, wie J₃K (Johnson; cf. pag. 78), J₃Rb, J₃Cs (Wells), etc., sowie das Quecksilberperjodid, J₆Hg, können betrachtet werden als *Salze einer Trijodwasserstoffsäure*, J₃H, welche der Stickstoffwasserstoffsäure analog constituirt ist; F. W. S.:



Trijodwasserstoffsäure

Stickstoffwasserstoffsäure

²⁾ Um Chlor neben Jod nachzuweisen, bedient man sich der fractionirten Fällung mit Silbernitrat, indem aus einem Gemisch von Jod- resp. Chlormetall durch das Reagens zuerst alles Jod in Form des hellgelben Jodsilbers und dann erst das Chlor

Gegen Alkalien verhält sich Jod anders als Chlor und Brom; denn sowohl mit kalter, als auch mit heisser Kalilauge bildet sich stets **jodsaures Kalium**, JO_3K , neben Jodkalium, $\text{JK} - : 6\text{KOH} + 6\text{J} = \text{JO}_3\text{K} + 5\text{JK} + 3\text{H}_2\text{O}$.¹⁾ Die **Jodsäure**, JO_3H , selbst erhält man durch Oxydation von Jod mittelst Chlor: $\text{J} + 5\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{JO}_3\text{H} + 5\text{ClH}$, oder rauchender Salpetersäure: $10\text{NO}_3\text{H} + 6\text{J} = 3\text{J}_2\text{O}_5 + 10\text{NO} + 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{J}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{JO}_3\text{H}$; sie krystallisirt in weissen Tafeln.²⁾

im Chilisalpeter

Während nun von den Halogenwasserstoffsäuren der Chlorwasserstoff am beständigsten ist, cf. pag. 303, Anm. 2, verhalten sich die Sauerstoffverbindungen der Halogene genau umgekehrt: So setzt Chlor aus Bromwasserstoff *Brom* und aus Jodwasserstoff *Jod* in Freiheit, aber letzteres macht aus Ueberchlorsäure *Chlor* frei unter Bildung von **Ueberjodsäure**, JO_4H : $\text{ClO}_4\text{H} + \text{J} = \text{JO}_4\text{H} + \text{Cl}$. Die Säure bildet weisse Krystalle, $\text{JO}_4\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.³⁾

als weisses Chlorsilber gefällt wird. Oder man setzt Silbernitrat im Ueberschuss zu und schüttelt das gefällte Gemenge der Silberhalogenide mit Ammoniak, in welchem sich nur Chlorsilber (wieder ausfällbar durch Salpetersäure) löst; cf. pag. 295, Anm. 1, pag. 309, Anm. 2. Ferner bringt salpetersaures Palladiumoxydul, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, in der Lösung selbst geringer Mengen von Jodmetallen einen tief schwarzen Niederschlag von Palladiumjodür, PdJ_2 , hervor! *Nachweis des Jods, Trennung von Brom und Chlor.*

¹⁾ Beim Ansäuern wird auch hier wieder alles Jod frei: $2\text{JO}_3\text{K} + \text{SO}_4\text{H}_2 = 2\text{JO}_3\text{H} + \text{SO}_4\text{K}_2$; $10\text{JK} + 5\text{SO}_4\text{H}_2 = 10\text{JH} + 5\text{SO}_4\text{K}_2$; $\text{JO}_3\text{H} + 5\text{JH} = 6\text{J} + 3\text{H}_2\text{O}$. Daher lässt sich im Jodkalium ein Gehalt an jodsaurem Kalium einfach *nachweisen* durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure; die Flüssigkeit färbt sich durch ausgeschiedenes Jod gelb bis braun. — Man hat übrigens Anzeichen dafür, dass eine unterjodige Säure, J-OH , existenzfähig ist; beim Eintragen von Jod in Sodalösung verschwindet die Farbe des Jods und auf Hinzufügen von Alkohol scheiden sich die gelben Blättchen des Jodoforms, CHJ_3 , ab, was nur möglich ist, wenn vorher in der Flüssigkeit unterjodige Säure vorhanden war.

²⁾ Die Jodsäure ist gegen concentrirte Schwefelsäure beständig! Erhitzt man dieselbe auf 170° , so resultirt *Jodpentoxyd*, J_2O_5 , das bei stärkerem Erhitzen in Jod und Sauerstoff zerfällt.

³⁾ Diese Krystalle, $\text{JO}_4\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zerfallen beim Erhitzen: $2\text{JO}_4\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{J}_2\text{O}_5 + \text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. — *Kaliumperjodat*, JO_4K , entsteht beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Kaliumjodat und Kalilauge: $\text{JO}_3\text{K} + 2\text{KOH} + \text{Cl}_2 = \text{JO}_4\text{K} + 2\text{ClK} + \text{H}_2\text{O}$.

Von den Elementen der paaren Reihen der VII. Gruppe kennt man nur das

Mangan.

Mn = 54.9.

In der Natur findet sich Mangan hauptsächlich als Braunstein, Pyrolusit, MnO_2 , dem für die Technik wichtigsten Manganmineral, Braunit, Mn_2O_3 , Manganit, $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2 \text{MnO}(\text{OH})$, Hausmannit, Mn_3O_4 , Manganspath, CO_3Mn , Manganblende, MnS .¹⁾ Durch Erhitzen der Oxyde mit Kohle auf höchste Weissgluth erhält man das grauweisse, sehr harte und schwer schmelzbare metallische Mangan; spec. Gew. 7.9. Dasselbe oxydirt sich an feuchter Luft rasch, zersetzt Wasser beim Kochen und löst sich in Säuren unter Bildung von Manganoxydulsalzen.

Schwefelsaures Manganoxydul, $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, *Manganosulfat*, rosenrothe Krystalle²⁾, bildet sich bei der technischen Darstellung von Sauerstoff als Nebenproduct, cf. pag. 274, und **Manganchlorür**, $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, *Manganochlorid*, röthliche Tafeln, bei jener des Chlors³⁾; cf. pag. 301.

¹⁾ Als Begleiter von Eisenoxydul, Kalk, Magnesia, ist ferner Manganoxydul, MnO , ausserordentlich verbreitet, und zwar in den verschiedensten Gesteinen, Bodenarten, deshalb auch in Wässern, Aschen.

²⁾ Mit $5 \text{H}_2\text{O}$, wie Kupfervitriol, krystallisirt das Manganosulfat bei gewöhnlicher Temperatur triklin, mit $7 \text{H}_2\text{O}$, wie Eisenvitriol etc., unter 6° aber monoklin; zwischen 20 und 30° krystallisirt es mit $4 \text{H}_2\text{O}$ ebenfalls monoklin. Mit den Sulfaten von Alkalien und Ammonium bildet es monokline Doppelsalze, $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot \text{SO}_4\text{R}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; cf. pag. 108, Anm. 2. Ein Molekül des Krystallwassers entweicht erst bei 200° .

³⁾ Beim Erhitzen zersetzt sich das krystallisirte Manganchlorür, wobei Salzsäure und Wasser entweichen. Wasserfreies Manganchlorür resultirt durch Glühen des Doppelsalzes, $\text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; Analogie mit Chlormagnesium. — In der Technik wird aus dem bei der Chlorbereitung entstandenen Manganchlorür der Braunstein regenerirt. In die mit überschüssiger Kalkmilch versetzte Salzlösung wird Luft eingepresst, wodurch *Calciummanganit*, $\text{MnO}_2 \cdot \text{CaO} = \text{MnO}_3\text{Ca}$, als schwarzer Schlamm gefällt

Alkalilaugen fällen aus Manganosalzlösungen weisses, voluminöses **Manganhydroxydul**, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, *Manganhydroxyd*. An der Luft färbt sich dasselbe durch Oxydation braun bis braunschwarz und geht beim Erhitzen in indifferenten Gasen über in grünes **Manganoxydul**, MnO , *Manganooxyd*.¹⁾

Alkalicarbonate erzeugen einen weissen pulverigen Niederschlag von **kohlensaurem Manganoxydul**, CO_3Mn , *Manganocarbonat*.²⁾

Schwefelammon, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$, bewirkt einen fleischfarbenen, voluminösen Niederschlag von **Mangansulfür**, MnS , *Manganosulfid*,³⁾ der sich an der Luft bräunt; *charakteristisch für Mn*.

Beim Eindampfen von Manganosalzen mit Phosphorsäure und etwas Salpetersäure resultirt auf Zusatz von Wasser die schön purpurrothe Lösung von *Manganiphosphat*, PO_4Mn .⁴⁾

wird; letzterer dient bei weiteren Operationen zur Herstellung von Chlor; Weldon-Process.

¹⁾ Manganoxydul entsteht auch beim Erhitzen der anderen Manganoxyde im Wasserstoffstrom; eine Reduction zu Metall tritt nicht ein. Das Manganoxydul ist eine starke Base, zersetzt Ammoniumsalze beim Kochen, wobei es in Lösung geht. In seinen Reactionen gleicht es am meisten der Magnesia, MgO , mit deren Salzen die Manganosalze vielfach isomorph sind. So verhalten sich die Manganosalze gegen Ammoniak, wie die Magnesiumsalze; cf. pag. 145, Anm. 3, und eine ammoniakalische Manganosalzlösung gibt mit Natriumphosphat, $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$, einen weissen, krystallinen Niederschlag von *Ammoniummanganophosphat*, $\text{PO}_4\text{MnNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; letzteres wird an der Luft durch Oxydation braun. — Beim Glühen an der Luft verwandelt sich das Manganoxydul in Manganoxyduloxyd, Mn_2O_4 .

²⁾ Wichtig für die quantitative Bestimmung des Mangans; beim Glühen geht der ausgewaschene Niederschlag in Manganoxyduloxyd, Mn_2O_4 , über. — Kohlensaures Baryum fällt jedoch in der Kälte Manganosalze nicht; *Unterschied von Eisen-, Chrom-, Aluminiumoxyd*.

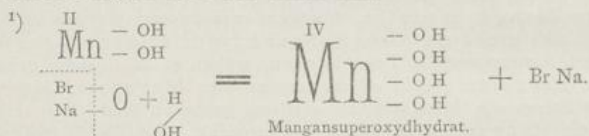
³⁾ Mangansulfür ist löslich in verdünnter Salzsäure, *Unterschied von CoS und NiS*, ferner in Essigsäure, *Unterschied von ZnS*. — Durch Eindampfen mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid und Verglühen wird es quantitativ in Mn_2O_4 übergeführt; F. W. S.

⁴⁾ Das Manganiphosphat ist das beständigste Manganoxysalz! Alle anderen Salze des **Manganoxydes**, Mn_2O_3 , sind

Gibt man zu einer Manganosalzlösung Natronlauge und Bromwasser, so fallen braune Hydrate, $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, resp. $\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, des **Mangandioxydes**, MnO_2 , Mangansuperoxydes aus.¹⁾ Natürlich kommt dasselbe vor in dunkelgrauen strahligen Massen oder fast schwarzen rhombischen Prismen: Braunstein, Pyrolusit. Bei starkem Glühen geht es, wie auch die anderen Manganoxye, in braunes **Manganoxydul**, Mn_3O_4 , über: $3\text{MnO}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$, mit Salzsäure entwickelt es beim Erhitzen Chlor²⁾, cf. pag. 301, weshalb es hauptsächlich zur Darstellung von Chlor Verwendung findet.³⁾

Durch Zusammenschmelzen von Braunstein mit Aetzkali unter Zusatz eines Oxydationsmittels, wie Kaliumchlorat, Salpeter, erhält man eine grüne Schmelze von **mangansaurem Kalium**, MnO_4K_2 , **Kaliummanganat**: $3\text{MnO}_2 + \text{ClO}_3\text{K} + 6\text{KOH} = 3\text{MnO}_4\text{K}_2$

sehr zersetzlich. Das **Manganhydroxyd**, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, fällt als dunkelbrauner Niederschlag, wenn man eine ammoniakalische Manganosalzlösung an der Luft stehen lässt.

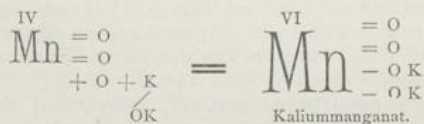


²⁾ Alle Oxyde des Mangans, welche mehr Sauerstoff enthalten als das Oxydul, MnO , geben beim Kochen mit Salzsäure Chlor: $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{ClH} = 2\text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{ClH} = 3\text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

³⁾ Die Werthbestimmung des Braunsteins geschieht entweder jodimetrisch nach Bunsen (I), oder mittelst Oxalsäure und Permanganat (II). I. Man erhitzt den abgewogenen Braunstein in einem Kölbchen mit Salzsäure und leitet das entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung; das ausgeschiedene Jod titirt man mit $\frac{1}{10}$ N-Thiosulfat; cf. pag. 286, Anm. 2; 1 MnO_2 entspricht 1 O resp. 2 J. II. Man übergießt den gewogenen Braunstein mit einem abgemessenen Quantum $\frac{1}{2}$ N-Oxalsäure (im Ueberschuss), und erwärmt nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, bis kein Kohlendioxyd mehr entweicht; die überschüssige Oxalsäure wird mit Permanganat zurücktitirt; 1 MnO_2 entspricht 1 O resp. 1 $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, denn: $\text{MnO}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_4\text{Mn} + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{O} + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; cf. pag. 319, Anm. 1.

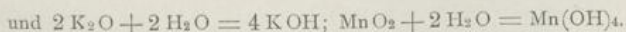
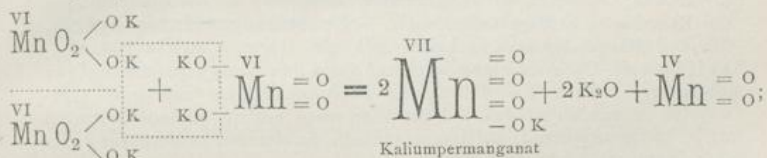
+ ClK + 3 H₂O.¹⁾ In wenig Wasser löst sich die Schmelze mit tief dunkelgrüner Farbe; beim Verdunsten dieser Lösung in vacuo krystallisirt das Kaliummanganat, isomorph mit dem -sulfat und -chromat,²⁾ in dunkelgrünen rhombischen Prismen. Verdünnt man aber die grüne Lösung mit Wasser, so geht unter Abscheidung von braunem Superoxydhydrat, Mn(OH)₄, die grüne Farbe allmählich durch blau, violett in die schön rothe des **üpermangansauren Kaliums**, MnO₄K, *Kaliumpermanganats* [Kalium hypermanganicum] über: 3 MnO₄K₂ + 4 H₂O = 2 MnO₄K + Mn(OH)₄ + 4 KOH; Chamäleon minerale. Rascher erfolgt diese Umwandlung durch Ansäuern oder Einleiten von Kohlendioxyd, weil hierdurch das entstehende Aetzkali neutralisirt wird.³⁾

¹⁾ Structurchemisch:

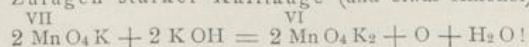


²⁾ Diese drei isomorphen und analog constituirten Salze, SO₂(OK)₂, CrO₂(OK)₂, MnO₂(OK)₂ zeichnen sich durch die weitere gemeinsame Eigenschaft aus, dass sie ohne Zersetzung schmelzen.

³⁾ Die Umwandlung des Kaliummanganats in -permanganat ist eine Selbstoxydation, weshalb sich auch Mangansuperoxydhydrat abscheidet:



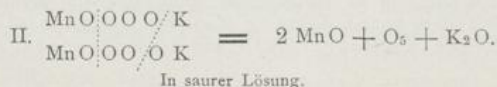
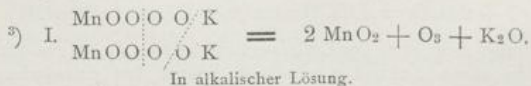
Hierbei wirkt also nicht etwa der Luftsauerstoff, und ein Zusatz von Säuren beschleunigt diese Selbstoxydation, indem das entstehende Alkali der Umwandlung in Permanganat hinderlich ist. Denn, umgekehrt wird die rothe Lösung des Permanganats durch Zufügen starker Kalilauge (und etwas Alkohol) wieder grün:



Kaliumpermanganat bildet glänzend schillernde grünschwarze, mit Kaliumperchlorat isomorphe¹⁾ rhombische Prismen, die in 12 Theilen Wasser zu einer tief violetten Flüssigkeit löslich sind. Das Kaliumpermanganat, wie die freie Uebermangansäure²⁾, sind energische Oxydationsmittel: 2 Mol. der beiden Körper geben in alkalischer Lösung 3 O, in saurer Lösung aber 5 O ab.³⁾ Z. B. werden Ferrosalze oxydirt

¹⁾ In seinen Sauerstoffverbindungen durchläuft also das Mangan alle Phasen vom elektropositiv metallischen bis zum elektro-negativ metalloïden Habitus: das MnO (Mn, 2werthig) ist eine starke Base, analog dem MgO ; das Mn_2O_3 (Mn, 3werthig) eine schwache Base, analog dem Fe_2O_3 ; das MnO_2 (Mn, 4werthig) ein Schwermetallsuperoxyd mit schwach saurem Charakter, analog dem PbO_2 ; das MnO_3 (Mn, 6werthig) ein Säureanhydrid, analog SO_3 , und schliesslich das Mn_2O_7 (Mn, 7werthig) ebenfalls ein Säureanhydrid, dessen Hydrat, MnO_4H , Analogien mit ClO_4H aufweist: die Oxyde des Mangans sind ein schönes Beispiel dafür, welch bedeutenden Einfluss die Oxydform resp. Valenz eines Elementes auf die Eigenschaften der jenen entsprechenden Verbindungen des gleichen Elementes ausübt; cf. pag. 108, Anm. 2 und pag. 122, Anm. 1.

²⁾ **Uebermangansäure**, MnO_4H , entsteht bei der Umsetzung von übermangansaurem Baryum mit verdünnter Schwefelsäure: $(MnO_4)_2Ba + SO_4H_2 = SO_4Ba + 2MnO_4H$. Die schön purpurrothe Lösung von Uebermangansäure erhält man auch bei Ausführung der Walter Crum'schen *Reaction auf Mn*: Man erwärmt geringe Mengen von Manganosulfat mit Bleisuperoxyd und verdünnter Salpetersäure: I. $5PbO_2 + 10NO_3H = 5Pb(NO_3)_2 + 5O + 5H_2O$; II. $5O + 2MnO = Mn_2O_7$; III. $Mn_2O_7 + H_2O = 2MnO_4H$; Abwesenheit reducirender Substanzen ist für das Gelingen der Reaction unbedingt erforderlich. — **Uebermangansäureanhydrid**, Mn_2O_7 , *Manganheptoxyd*, scheidet sich als ölige, dunkle Flüssigkeit ab beim Ueberschichten von trockenem Permanganat mit kalter concentrirter Schwefelsäure. Bei vorsichtigem Erwärmen verwandelt es sich in violette Dämpfe; rasch erhitzt, explodirt es. Es wirkt heftig oxydirend, so dass organische Substanzen in Berührung mit dem Heptoxyd sich entzünden.



zu Ferrisalzen, Jodwasserstoff zu Jod, Oxalsäure zu Kohlensäure u. s. f. Daher lässt sich Permanganat als Titerflüssigkeit in all den Fällen anwenden, wo ein wohl definirtes niederes Oxyd in eine bestimmte höhere Oxydationsstufe glatt übergeführt werden kann; z. B. *titrimetrische Bestimmung des Eisens und der Ferrosalze* nach Margueritte: $2 \text{MnO}_4\text{K} + 10 \text{SO}_4\text{Fe} + 8 \text{SO}_4\text{H}_2 = 2 \text{SO}_4\text{Mn} + 5 (\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2 + \text{SO}_4\text{K}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$.¹⁾ Permanganat wird auch als Desinfectionsmittel benützt.

Alle Manganverbindungen geben beim Erhitzen mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech eine grüne Schmelze von Alkalimanganat; *charakteristisch für Mn*.

In der Oxydationsflamme färbt Mangan die Borax- und Phosphorsalzperle amethystviolett; in der Reductionsflamme wird die Perle farblos; *Nachweis des Mn*.

¹⁾ Man verwendet bei den Permanganat-Titrationen stets empirische Lösungen z. B. solche mit 1 g oder 3 g MnO_4K in 1 Liter. Das Permanganat ist zugleich Titerflüssigkeit und Indicator, indem man das Ende der Titration an einer bleibenden Rosafärbung erkennt. Die Titrationen werden in verdünnt-schwefelsaurer Lösung ausgeführt. Für das Gelingen derselben ist es durchaus notwendig, dass stets ein Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden ist, weil sich sonst beim Neutralwerden der Flüssigkeit Mangansuperoxydhydrat braun abscheiden würde. Enthält die Flüssigkeit Salzsäure, so wird vor dem Titriren etwas Mangansulfat zugesetzt, welches die Einwirkung von Salzsäure auf Permanganat verhindert; Zimmermann. Eingestellt wird die Permanganatlösung 1. mit Blumendraht, 2. mit dem Mohr'schen Salz, $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 3. jodimetrisch, nach Volhard, 4. mit Oxalsäure, nach Hempel: Man löst eine abgewogene Menge Blumendraht in verdünnter Schwefelsäure oder Mohr'sches Salz in Wasser und titirt einen aliquoten Theil der Lösung; 2 MnO_4K entsprechen 5 O und daher 10 Fe, denn $2 \text{FeO} + \text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3$. Die jodimetrische Einstellung beruht auf den Gleichungen: $2 \text{MnO}_4\text{K} + 16 \text{ClH} = 2 \text{MnCl}_2 + 10 \text{Cl} + 2 \text{ClK} + 8 \text{H}_2\text{O}$; $10 \text{Cl} + 10 \text{JK} = 10 \text{J} + 10 \text{ClK}$; man titirt das frei gewordene Jod mit $\frac{1}{10}$ N-Thiosulfat; 2 MnO_4K entsprechen 5 O resp. 10 $\%$. Ferner oxydirt Permanganat in verdünnt-schwefelsaurer Lösung Oxalsäure bei gelindem Erwärmen zu Kohlendioxyd: $2 \text{MnO}_4\text{K} + 5 \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 3 \text{SO}_4\text{H}_2 = 2 \text{SO}_4\text{Mn} + 10 \text{CO}_2 + \text{SO}_4\text{K}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$; es entsprechen also 2 MnO_4K : 5 $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ · 2 H_2O .