

Mengen verschiedener Stoffe hervorrufen, für jedes Lösungsmittel ein anderer. Hat man festgestellt, um wieviel der Siedepunkt von 100 g eines Lösungsmittels durch ein Mol einer darin gelösten Substanz erhöht wird (molekulare Siedepunktserhöhung), so kann man das Molekulargewicht einer Substanz berechnen, wenn man eine genau abgewogene Menge davon in einer genau gewogenen Menge des Lösungsmittels löst und beobachtet, um welchen Betrag sein Siedepunkt dadurch steigt. Ebenso muß man zur Bestimmung des Molekulargewichts vermittelst der Erniedrigung des Gefrierpunkts die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung“ des Lösungsmittels kennen, das ist der Betrag, um den der Gefrierpunkt von 100 g des Lösungsmittels herabgedrückt wird, wenn ein Mol irgendeiner Substanz darin gelöst wird. Löst man jetzt eine genau bekannte Menge einer Substanz in einer bekannten Menge des Lösungsmittels, so gestattet die Erniedrigung des Gefrierpunkts, welche die Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel zeigt, die Berechnung des Molekulargewichts der gelösten Substanz.

Die Halogene.

Mit dem Namen Halogene (Salzbildner von *hals*, Salz, und *gennáo*, erzeuge) bezeichnet man die vier Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod. Diese Reihenfolge ist die ihrer Atomgewichte, das für Fluor 19, für Chlor 35,46, für Brom 79,92 und für Jod 126,92 beträgt. Der Name Halogene rührt daher, daß diese Elemente einen Bestandteil sehr vieler Salze bilden. Das verbreitetste von ihnen ist das Chlor, das zuerst besprochen werden soll.

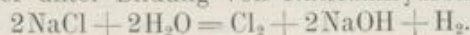
Chlor, Cl.

Atomgewicht 35,46.

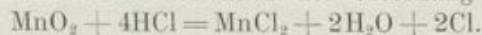
Das Chlor ist in der Natur sehr verbreitet, namentlich in Gestalt seiner Natriumverbindung, NaCl, kommt es in großen Mengen im Meerwasser und in Steinsalzlagerstätten vor, aber auch in Verbindung mit andern Metallen, besonders Kalium, Calcium und Magnesium, ist es sehr häufig. In freiem Zustande kommt es nicht vor, da es auf die verschiedensten Substanzen chemisch sehr energisch einwirkt und daher, in Freiheit gesetzt, nach kurzer Zeit wieder in Verbindungen eintritt.

Darstellung. Zur Darstellung des Chlors bedient man sich in der Regel seiner Verbindung mit Wasserstoff, HCl, des Chlorwasserstoffs, eines Gases, dessen Lösung in Wasser den Namen Salzsäure führt, oder des Kochsalzes, das im wesentlichen aus Natriumchlorid, NaCl, besteht. Dieses Salz ist das wichtigste Ausgangsmaterial für die Darstellung aller andern Chlorverbindungen. Die Darstellung des Chlors aus Chlorwasserstoff läßt sich mit Hilfe des elektrischen Stroms bewerkstelligen, der beim Hindurchleiten durch Salzsäure an der positiven Elektrode Chlor, an der negativen Wasserstoff abscheidet: $2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2$. In derselben Weise kann man die Verbindungen des Chlors mit Metallen, die Chloride, durch den elektrischen Strom zerlegen, z. B.: $2\text{NaCl} = 2\text{Na} + \text{Cl}_2$. Von dieser Reaktion wird in der Technik zur Gewinnung

des Chlors in großem Maßstabe Gebrauch gemacht, da man aber den elektrischen Strom durch eine Chlornatriumlösung gehen läßt, so reagiert das Natrium, das sich an der negativen Elektrode abscheidet, sofort mit Wasser unter Bildung von Natriumhydroxyd (S. 54):

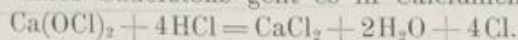


Die übliche Darstellung des Chlors in kleinem Maßstabe beruht darauf, daß man dem Chlorwasserstoff den Wasserstoff entzieht, indem man ihn zu Wasser oxydiert: $2\text{HCl} + \text{O} = \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. Dieser Vorgang vollzieht sich aber nicht bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Chlorwasserstoff oder Salzsäure, sondern nur, wenn Salzsäure auf Verbindungen einwirkt, die leicht Sauerstoff abgeben, also leicht reduziert werden. Im Augenblick des Austritts aus der Verbindung ist der Sauerstoff im Status nascens vorhanden und übt dann eine viel energischere Wirkung aus als der elementare Sauerstoff der Luft, so daß er den Wasserstoff des Chlorwasserstoffs zu oxydieren vermag (S. 53). Die sauerstoffreichen Verbindungen, die hierzu Verwendung finden, sind dieselben, die zur Entwicklung von Sauerstoff dienen können (S. 45), z. B. Braunstein oder Manganperoxyd MnO_2 , Kaliumbichromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und Chlorkalk. Das billigste Ausgangsmaterial ist Salzsäure und Braunstein, die sich beim Erwärmen nach der Gleichung umsetzen:



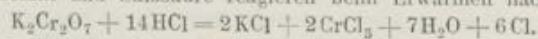
Bei der Behandlung von Braunstein mit Salzsäure wurde das Chlor 1774 von SCHEELE entdeckt. Die Ausführung des Verfahrens soll unter „Chlorwasser“ beschrieben werden.

Die bequemste Methode der Chlorentwicklung ist die aus Salzsäure und Chlorkalk, da sie ohne äußere Wärmezufuhr vor sich geht. Man bringt den am besten in würfelförmige Stücke gepreßten Chlorkalk in einen Kolben und setzt einen Pfropfen auf, durch den außer dem Gasableitungsrohr das Rohr eines Tropftrichters geht, durch das man die Salzsäure langsam zutropfen läßt, oder man bedient sich einer sogenannten Saugflasche mit seitlichem Rohr (Abb. 25 auf folgender Seite). In dem Maße, wie die Salzsäure zutropft, findet eine gleichmäßige Chlorentwicklung statt. Der wirksame Bestandteil des Chlorkalks, das Calciumhypochlorit, hat die Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, durch Abgabe seines Sauerstoffs geht es in Calciumchlorid über:

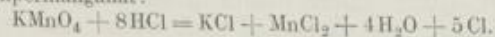


Da das Einatmen des Chlorgases gefährlich ist, so ist die Chlordarstellung nur unter einem gut ziehenden Abzuge oder im Freien vorzunehmen. Will man das Chlor als Gas auffangen, so kann das nicht, wie beim Sauerstoff und Wasserstoff, über Wasser geschehen, da es sich hierin in beträchtlicher Menge löst, sondern über einer konzentrierten Kochsalzlösung, am einfachsten ist es aber, das Gas bis auf den Boden einer starken Flasche zu leiten, aus der es infolge seines höheren spezifischen Gewichts die Luft verdrängt. Das mittlere Gefäß in Abb. 25 ist eine Waschflasche, die wenig Wasser enthält, das dazu dient, das Chlor von mitgerissenen Salzsäuredämpfen zu befreien.

Kaliumbichromat und Salzsäure reagieren beim Erwärmen nach der Gleichung:



Ohne äußere Wärmezufuhr entwickelt sich Chlor aus Salzsäure bei der Einwirkung auf Kaliumpermanganat:



Um den Prozeß zu Ende zu führen, muß schließlich erwärmt werden. Sämtliche für die Chlorentwicklung vermittelst sauerstoffhaltiger Verbindungen aufgestellten Gleichungen zeigen, daß sich der gesamte Sauerstoff dieser Verbindungen mit dem Wasserstoff des Chlorwasserstoffs zu Wasser vereinigt, die in die Gleichung einzusetzende Anzahl Chlorwasserstoffmolekeln ergibt sich also aus der Anzahl der vorhandenen Sauerstoffatome, indem ein Atom Sauerstoff zwei Molekeln Chlorwasserstoff erfordert.

Bei der Benutzung des Braunsteins wendet man auch häufig an Stelle der Salzsäure Kochsalz an, das mit konzentrierter Schwefelsäure Chlorwasserstoff entwickelt, der nunmehr mit dem Braunstein reagiert:



Man mischt zu diesem Zweck in einem Kolben 4 T. grob gepulverten Braunstein mit 5 T. Kochsalz, gibt hierzu ein erkaltetes Gemisch von 12 Gewichtsteilen Schwefelsäure mit 6 T. Wasser und sorgt durch Umschwenken des Kolbens für eine gründliche Durchmischung der Masse. Durch gelindes Erwärmen erzielt man eine regelmäßige Chlorentwicklung.

Während der Luftsauerstoff nicht direkt nach der Gleichung $\text{O}_2 + 4\text{HCl} = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$ zur Gewinnung des Chlors aus Chlorwasserstoff dienen kann, gelingt es,

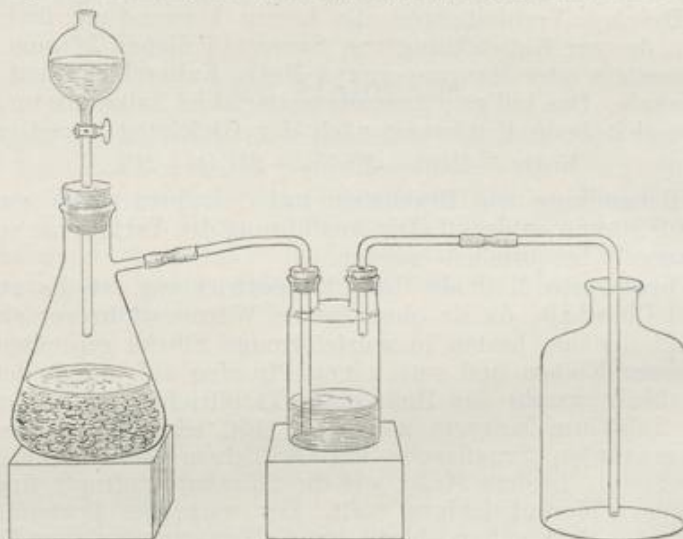


Abb. 25. Entwicklung von Chlor aus Chlorkalk.

diese Reaktion durch Vermittlung einer katalytisch wirkenden Substanz, des entwässerten Kupfervitriols, herbeizuführen. Hierauf beruht der technisch wichtige Deaconprozeß, der darin besteht, daß mit Luft gemischter Chlorwasserstoff bei 370—400° über poröse Ziegelsteine geleitet wird, die mit Kupfersulfatlösung getränkt sind, doch hat dieser Prozeß heute durch die elektrolytische Darstellung des Chlors aus Chlornatrium seine praktische Bedeutung verloren.

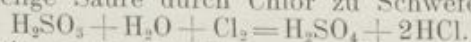
Eigenschaften. Das Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas von gelbgrüner Farbe, der es seinen Namen verdankt (chlōros, gelbgrün). Es übt eine sehr starke Wirkung auf die Atmungsorgane aus, indem es heftig zum Husten reizt und die Schleimhäute stark angreift, in größeren Mengen eingeatmet wirkt es tödlich. Als Gegenmittel gegen die Wirkung des Chlors gilt das Einatmen von Alkoholdämpfen. Auch auf niedere Organismen wirkt es sehr energisch ein, es vernichtet in kürzester Zeit Bakterien und beseitigt sehr schnell üble Gerüche. Die Chlordesinfektion wurde daher früher wohl auch für Wohnräume angewandt, doch ist sie zu diesem Zweck nicht nur wegen ihrer Ge-

fährlichkeit für den Menschen durch andere Desinfektionsmittel ersetzt worden, sondern auch wegen der zerstörenden Wirkung, die das Chlor auf die verschiedensten Stoffe ausübt. Dies beruht darauf, daß es sich sehr energisch mit Wasserstoff verbindet und daher andern Substanzen den Wasserstoff entzieht. Da es namentlich unter der Wirkung des Lichts auch dem Wasser Wasserstoff zu entziehen vermag, wodurch Sauerstoff abgeschieden wird: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{O}$, so wirkt es auch stark oxydierend und bleichend, gleich dem Ozon und Wasserstoffperoxyd. Diese bleichende Wirkung übt es nur bei Gegenwart von Wasser aus, ganz trocknes Chlor bleicht nicht und ist überhaupt viel weniger reaktionsfähig als feuchtes. Viel milder wirken manche Verbindungen des Chlors, wie der Chlorkalk (s. dort).

Bei 20° wird das Chlor durch den Druck von 7 Atmosphären zu einer gelben Flüssigkeit verdichtet, bei 0° erfolgt die Verflüssigung durch einen Druck von 3,6 Atmosphären. Der Siedepunkt des flüssigen Chlors, das heute in eisernen, auf starken Druck geprüften Flaschen in den Handel kommt, liegt bei -33°, bei -102° erstarrt es, seine kritische Temperatur beträgt +146° (S. 20). Das Chlorgas ist 2,45mal schwerer als Luft und 35,19mal schwerer als Wasserstoff. Ein Liter Chlor wiegt bei 0° und unter Atmosphärendruck 3,208 g. Vergleicht man das Gewicht des Chlors mit dem des Sauerstoffs, indem man dessen spezifisches Gewicht zu 32 annimmt (S. 28), so beträgt das des Chlors 70,92, dies ist also sein Molekulargewicht, und da seine Molekel aus zwei Atomen besteht (S. 30), so beträgt sein Atomgewicht 35,46.

Chlor ist nicht brennbar, vermag aber unter Umständen die Verbrennung zu unterhalten, so brennt eine Wasserstoffflamme, in Chlorgas gebracht, weiter unter Bildung von Chlorwasserstoff. Auch eine brennende Kerze, in ein mit Chlor gefülltes Gefäß getaucht, brennt weiter unter Entwicklung eines dicken, schwarzen Rauchs. Das Chlor verbindet sich hierbei mit dem Wasserstoff des Kerzenmaterials (Paraffin oder Stearin), während sich der Kohlenstoff als Ruß abscheidet. Auch mit manchen Metallen vereinigt sich das Chlor unter Feuererscheinung, wenn sie in sehr fein verteiltem Zustande mit ihm in Berührung kommen, z. B. mit gepulvertem Antimon oder mit sehr dünn gewalztem Zinn (unechtem Blattsilber) und Messing (unechtem Blattgold). Daß das Chlor trotz dieser energischen Wirkung auf Metalle in flüssigem Zustande in schmiedeeisernen Flaschen aufbewahrt werden kann, rührt daher, daß es in sorgfältig getrocknetem Zustande viel weniger wirksam ist, Feuchtigkeit übt hier, wie in sehr vielen andern Fällen, eine katalytische Wirkung aus.

Die oxydierende Wirkung des Chlors kann sowohl in einer Zuführung von Sauerstoff, als auch in einer Entziehung von Wasserstoff bestehen (S. 54). Im ersten Falle stammt der Sauerstoff stets aus dem Wasser, mit dessen Wasserstoff sich das Chlor verbunden hat. So wird schwefelige Säure durch Chlor zu Schwefelsäure oxydiert:



Eine Oxydation unter Entziehung von Wasserstoff findet bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelwasserstoff statt, der zu Schwefel oxydiert wird: $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + \text{S}$.

Erkannt wird das freie Chlor an seinem unangenehmen, reizenden Geruch, ferner an der Wirkung, die es auf Kaliumjodid ausübt. Gibt

man eine Flüssigkeit, die freies Chlor enthält, zu einer Kaliumjodid-lösung, so färbt sie sich braun, da das Chlor an Stelle des Jods tritt, das sich in elementarem Zustande ausscheidet:



Noch deutlicher wird der Nachweis, wenn man die Flüssigkeit mit Chloroform schüttelt, worin sich das Jod mit violetter Farbe löst.

Das Chlor verbindet sich mit Wasserstoff zu der Verbindung HCl, es ist also dem Wasserstoff gegenüber ein einwertiges Element (S. 35). Die Verbindungen des Chlors nennt man Chloride. Mit vielen Elementen verbindet sich das Chlor, ähnlich dem Sauerstoff, in mehreren Verhältnissen, die man als Chlorür, Chlorid und Perchlorid unterscheidet, entsprechend den Ausdrücken Oxydul, Oxyd und Peroxyd (S. 68). So heißen die beiden Chlorverbindungen des Eisens, FeCl_2 und FeCl_3 , Eisenchlorür und Eisenchlorid. Häufig bezeichnet man auch sämtliche Verbindungen als Chloride und drückt im Namen die Anzahl der Chloratome aus, wie bei den beiden Verbindungen des Phosphors PCl_3 , Phosphortrichlorid, und PCl_5 , Phosphorpentachlorid.

Chlorwasser. Aqua chlorata. Leitet man Chlorgas durch Wasser, so werden beträchtliche Mengen davon gelöst und das Wasser nimmt Farbe und Geruch des Chlors an. Die Menge des gelösten Chlors ist sehr von der Temperatur abhängig, es löst nämlich ein Volumen Wasser unter gewöhnlichem Druck

bei 0°	10°	20°	30°	40°
Vol. Chlor 1,8	2,6	2,1	1,7	1,3.

Bei etwa 10° ist also die Löslichkeit am größten.

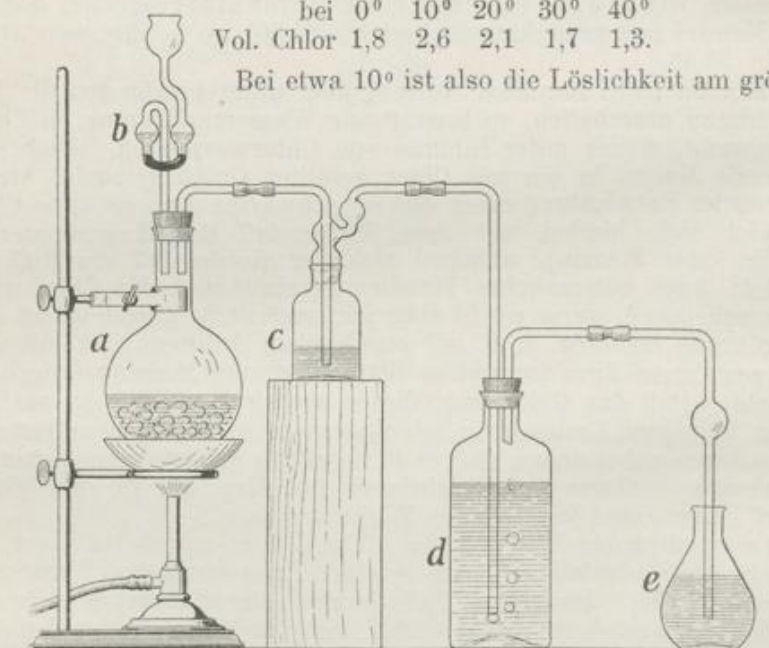


Abb. 26. Entwicklung von Chlor aus Salzsäure mittelst Braunstein.

Zur Darstellung des Chlorwassers bedient man sich in der Regel der Chlorentwicklung aus Salzsäure und Braunstein. Die Anordnung des Apparats ergibt sich aus Abb. 26. In dem runden, 1 l fassenden Kolben a befindet sich eine 3–4 cm hohe Schicht haselnußgroßer Braunsteinstücke, die man mit soviel roher Salzsäure übergießt, daß sie gerade bedeckt ist. In das gebogene Sicherheitsrohr b kommt etwas Quecksilber, um dem Druck des Chlorgases das Gegengewicht zu halten. Der Kolben

wird in einem Sandbade erwärmt und das entweichende Chlor durch eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche c geleitet, um es von mitgerissener Salzsäure zu befreien, und sodann bis auf den Boden der Flasche d, die zu etwa $\frac{3}{4}$ mit durch Auskochen luftfrei gemachtem, am besten auf 10° abgekühltem Wasser gefüllt ist. Beim Erwärmen färbt sich der Kolbeninhalt zunächst schwarzbraun infolge der Bildung von Manganperchlorid $MnCl_4$, das alsbald in Manganchlorür und Chlor zerfällt: $MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$. In dem Maße, wie sich das Wasser in der Flasche d mit Chlor sättigt, wird es grün. Ist auch der Luftraum der Flasche über dem Wasser mit grünem Chlorgas gefüllt, so ersetzt man sie durch eine andere, verschließt sie und schüttelt kräftig durch, wodurch das über dem Wasser stehende Chlor absorbiert wird. Hierauf wird dieselbe Flasche wiederum vorgelegt und dies so oft wiederholt, bis sich beim Öffnen nach dem Umschütteln kein Einströmen von Luft mehr bemerkbar macht. Während des Einleitens muß die Flasche d natürlich geöffnet sein, um aber jede Belästigung durch entweichendes Chlor zu vermeiden, empfiehlt es sich, sie mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen zu versehen und durch ein Glasrohr mit einem Gefäß mit Sodälösung e zu verbinden, die das entweichende Chlor absorbiert.

Will man an Stelle der Salzsäure Kochsalz und Schwefelsäure verwenden, so bringt man in den Kolben ein Gemisch aus 1 T. gepulvertem Braunstein mit 1 T. Kochsalz, gibt eine Mischung aus 2 T. englischer Schwefelsäure mit 1 T. Wasser hinzu, stellt durch Umschütteln eine gleichmäßige Mischung her und erwärmt mäßig. Die Chlorentwicklung mit Hilfe von Kaliumbichromat geschieht in demselben Apparat aus 1 T. grobgepulvertem Kaliumbichromat und 6 T. roher Salzsäure. Über die Chlorentwicklung aus Chlorkalk s. S. 77.

Das Chlorwasser muß in geschlossenen Gefäßen, vor Licht geschützt und kühl aufbewahrt werden. Unter der Wirkung des Lichts geht sein Gehalt an freiem Chlor infolge der Reaktion $2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2$ sehr schnell zurück, im direkten Sonnenlicht findet diese Umsetzung so schnell statt, daß sich der entweichende Sauerstoff durch Entzündung eines glimmenden Holzspans nachweisen läßt. Die Wirkung des Lichts ist sehr von seiner Farbe abhängig, am stärksten wirken die blauen und violetten Strahlen, am schwächsten die gelben und roten, es werden daher zur Aufbewahrung des Chlorwassers, wie auch anderer lichtempfindlicher Substanzen in der Regel braune Flaschen verwandt, die dieselbe Wirkung ausüben wie ganz undurchsichtige Gefäße. Das absorbierende Wasser soll bei der Darstellung des Chlorwassers keine wesentlich höhere Temperatur haben als 10° , sie darf aber auch nicht viel tiefer liegen, da sich unterhalb 8° eine kristallisierte Verbindung von Chlor mit Wasser bildet, ein Chlorhydrat von der Zusammensetzung $Cl_2 + 8H_2O$, das zur Verstopfung der Röhren führen könnte. Man erhält das Hydrat am leichtesten, wenn man Chlor in Eiswasser leitet, es ist nur unterhalb $9,6^{\circ}$ existenzfähig und zerfällt bei dieser Temperatur in Chlor und Wasser.

Das Chlorwasser dient wegen seiner bakterientötenden Wirkung zur Pinselung bei Diphtherie, sowie zu Inhalationen, ferner wird es angewandt, um den üblen Geruch von Geschwüren zu beseitigen. Zu arzneilichem Gebrauch dient ein Chlorwasser, das in 1000 Gewichtsteilen 4–5 Gewichtsteile Chlor enthält, ein Liter soll also 4–5 g oder etwa $1\frac{1}{2}$ Liter Chlorgas enthalten, d. h. es ist bei Zimmertemperatur etwa $\frac{3}{4}$ gesättigt. Organische Farbstoffe, wie Indigo und Lakmus, werden durch Chlorwasser sofort entfärbt.

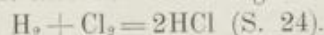
Prüfung Um die Abwesenheit von Chlorwasserstoff nachzuweisen, schüttelt man das Chlorwasser mit Quecksilber bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs und filtriert. Das Filtrat soll neutral oder höchstens schwach sauer reagieren und darf mit Silbernitrat höchstens eine schwache Trübung von Silberchlorid, aber keinen Niederschlag geben. Zur Bestimmung des Gehalts an freiem Chlor werden 25 ccm Chlorwasser mit einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 10 ccm Wasser gemischt, worauf das nach der Gleichung $Cl + KJ = J + KCl$ ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung bestimmt wird (näheres siehe unter Jodometrie). 1 ccm

$\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,003545 g Chlor, bei einem Chlorgehalt von 0,4–0,5% müssen mithin 28,2–35,3 g der Thiosulfatlösung verbraucht werden.

Chlorwasserstoff.

Das Chlor besitzt eine große Neigung, sich mit Wasserstoff zu verbinden, es vermag andern Substanzen ihren Wasserstoff zu entziehen und sich auch mit elementarem Wasserstoff direkt zu vereinigen. Das geschieht besonders energisch unter der Wirkung des Lichts. Wird ein Gemisch gleicher Volumen Wasserstoff und Chlor dem direkten Sonnenlicht oder dem Licht eines brennenden Magnesiumbandes ausgesetzt, so vereinigen sich die beiden Elemente unter heftiger Explosion. Ein solches Gemisch wird Chlorknallgas genannt. Es entsteht bei der Vereinigung der beiden Elemente ein Gas, es vereinigen sich gleiche Volumen Wasserstoff und Chlor, und zwar gibt

1 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Chlor = 2 Vol. Chlorwasserstoff,
die Reaktion entspricht also der Gleichung



Bewahrt man das Chlorknallgas in völliger Dunkelheit auf, so ist noch nach Monaten keine Veränderung nachzuweisen, setzt man es längere Zeit einer schwachen Beleuchtung aus, so verwandelt es sich sehr allmählich in Chlorwasserstoff. Die Umsetzung geht also proportional der Einwirkung des Lichts vor sich, das Licht ruft nicht einen Vorgang hervor, der sonst nicht stattfinden könnte, sondern es wirkt wie eine katalytische Substanz, indem es nur die Reaktionsgeschwindigkeit verändert (S. 73).

Die Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs aus gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff läßt sich aus seiner Zerlegung durch den elektrischen Strom erkennen. Geben wir in den zur Zerlegung des Wassers benutzten Apparat (S. 55, Abb. 17) eine wässrige Lösung von Chlorwasserstoff oder Salzsäure und leiten den elektrischen Strom hindurch, so entwickelt sich an der negativen Elektrode Wasserstoff, an der positiven Chlor. Da das Wasser einen Teil des Chlors löst, so ist dessen Volumen etwas geringer, als das des Wasserstoffs, sättigt man aber die Salzsäure mit Kochsalz, so löst es nur sehr geringe Mengen von Chlor und man erkennt, daß das Volumen beider Gase dasselbe ist.

Der Chlorwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das vom Wasser sehr begierig aufgenommen wird. Um ihn für praktische Zwecke darzustellen, bedient man sich nicht der direkten Vereinigung der beiden Gase, sondern man entwickelt ihn aus Verbindungen, von der die eine Chlor und die andre Wasserstoff enthält. Übergießt man Kochsalz mit konzentrierter Schwefelsäure, so entwickeln sich unter heftiger Reaktion weiße Nebel, erwärmt man aber Kochsalz mit einer nur wenig verdünnten Schwefelsäure (5 Teile Schwefelsäure und 1 Teil Wasser) in einem Kolben mit Gasableitungsrohr, so werden die Nebel schnell verdrängt, und erst beim Ausströmen des farblosen Gases in die Luft erfolgt Nebelbildung infolge der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit auf den Chlorwasserstoff. Die Bildung des Chlorwasserstoffs beruht darauf, daß das Chlor des Kochsalzes, NaCl, sich mit dem Wasserstoff der Schwefelsäure, H_2SO_4 , vereinigt, während das Natrium an Stelle des Wasserstoffs der Schwefelsäure tritt:



Will man den Chlorwasserstoff als Gas auffangen, so kann das nicht über Wasser geschehen, in dem er sich außerordentlich leicht löst, sondern nur über Quecksilber (Abb. 27). Um das Gas zu trocknen, leitet man es durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure. Noch bequemer gestaltet sich die Entwicklung von Chlorwasserstoff, wenn man seine konzentrierte wässrige Lösung, die rauchende Salzsäure, in einen Kolben bringt und aus einem Tropftrichter konzentrierte Schwefelsäure zutropfen läßt (Abb. 28). Man erhält so ohne

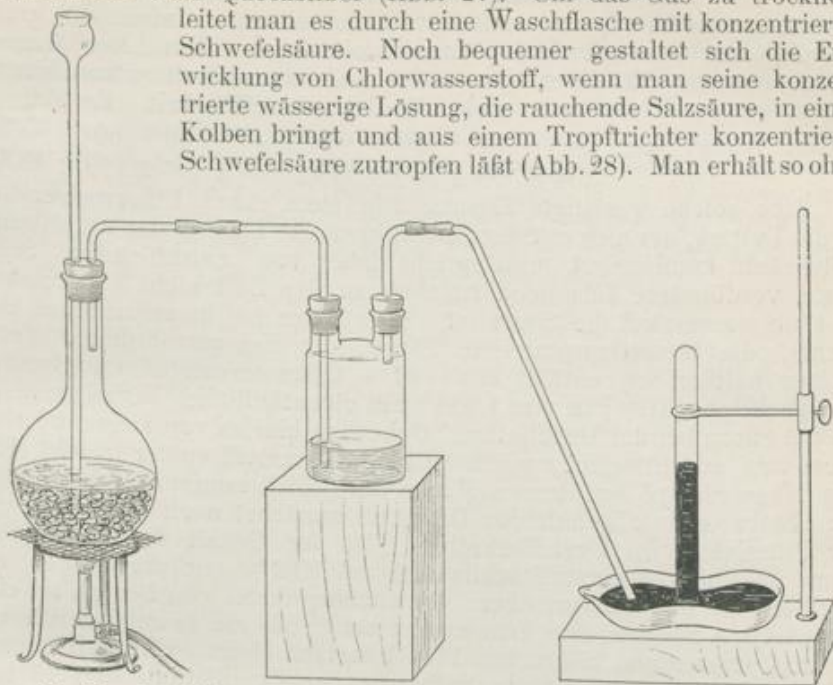


Abb. 27. Entwicklung von Chlorwasserstoff aus Kochsalz und Schwefelsäure.

Erwärmung eine gleichmäßige Gasentwicklung, was darauf beruht, daß die Schwefelsäure das Wasser aufnimmt, und so dem Chlorwasserstoff das Lösungsmittel entzieht.

Läßt man in den mit Chlorwasserstoff gefüllten Zylinder, dessen Öffnung sich noch unter Quecksilber befindet, etwas Wasser eintreten, so steigt das Quecksilber schnell in die Höhe und füllt den Zylinder zusammen mit der wässrigen Flüssigkeit vollständig, die gesamte Gasmenge ist vom Wasser absorbiert worden, das Wasser hat sich in Salzsäure verwandelt. Ein Liter Chlorwasserstoffgas wiegt unter Normalbedingungen (760 mm Druck und 0°) 1,63 g, bei 10° wird er durch einen Druck von 40 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichtet, deren Siedepunkt unter Atmosphärendruck bei -84° liegt, unterhalb -112° erstarrt er zu einer kristallinen Masse. Der Chlorwasserstoff findet sich in vulkanischen Gasen, in wässriger Lösung bildet er einen normalen Bestandteil des menschlichen Magensafts, der 0,1—0,2% davon enthält. In ganz trockenem Zustande besitzt das Chlorwasserstoffgas ganz andere Eigenschaften als die Salzsäure, es ist viel weniger reaktionsfähig, rötet blaues Lakmuspapier nicht und greift Metalle nicht an.

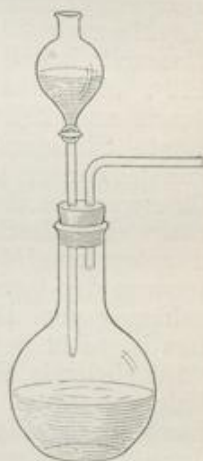


Abb. 28. Entwicklung von Chlorwasserstoff aus konzentrierter Salzsäure.

Salzsäure.

Salzsäure oder Chlorwasserstoffsäure ist eine wässrige Lösung des Chlorwasserstoffs. Die starken Nebel, die beim Ausströmen des Chlorwasserstoffgases in feuchte Luft entstehen, zeigen die große Neigung des Gases, sich in Wasser aufzulösen. Ein Liter Wasser von 0° vermag 505 Liter oder 825 g Chlorwasserstoff aufzunehmen; mit steigender Temperatur sinkt die Aufnahmefähigkeit. Es löst

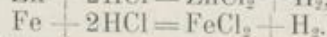
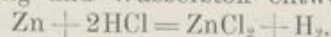
1 Liter Wasser von	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
	825 g	772 g	721 g	673 g	633 g	596 g	561 g HCl.

Eine solche gesättigte Lösung gibt stets etwas Chlorwasserstoff an die Luft ab, der sich mit der Feuchtigkeit der Luft wieder zu Flüssigkeitsnebeln kondensiert, man spricht daher von „rauchender“ Salzsäure, verdünntere Lösungen rauchen an der Luft nicht. Je reicher an Chlorwasserstoff die Säure ist, desto höher ist ihr spezifisches Gewicht¹, die höchstkonzentrierte Säure, die bei gewöhnlicher Temperatur haltbar ist, enthält etwa 42% Chlorwasserstoff und besitzt ein spezifisches Gewicht von 1,208. Ein eigentümliches Verhalten zeigt die Salzsäure bei der Destillation. Geht man hierbei von konzentrierter Säure aus, so entweicht zunächst Chlorwasserstoff, später mischt sich ihm Wasserdampf bei, dessen Menge allmählich zunimmt, doch bleibt der Chlorwasserstoffgehalt des Destillats zunächst noch höher als der der Flüssigkeit im Destillierkolben. Ist der Gehalt der kochenden Säure an Chlorwasserstoff schließlich auf 20,2% zurückgegangen, so destilliert sie unverändert über. Gleichzeitig findet von Beginn an ein fortgesetztes Steigen der Temperatur statt, bis sie beim Destillieren der 20,2prozentigen Säure bei 110° konstant bleibt. Unterwirft man andererseits eine verdünnte Salzsäure der Destillation, so geht zunächst hauptsächlich Wasser über, dem sich allmählich mit steigender Temperatur mehr und mehr Chlorwasserstoff beimischt, bis auch hier die destillierende Säure einen Chlorwasserstoffgehalt von 20,2% aufweist. Nunmehr behält sie ihre Zusammensetzung und siedet konstant bei 110°. Man erhält also durch Destillation stets dieselbe bei 110° siedende und 20,2% Chlorwasserstoff enthaltende Säure. Dieser konstante Siedepunkt einer Säure von bestimmter Zusammensetzung könnte darauf hindeuten, daß sie eine chemische Verbindung von Chlorwasserstoff mit Wasser darstellt und daß die konzentriertere Säure eine Mischung dieser Verbindung mit Chlorwasserstoff, die verdünntere eine Mischung mit Wasser ist. Dann müßte die Zusammensetzung der konstant siedenden Säure unveränderlich, also auch unabhängig vom Druck sein, unter dem die Destillation vor sich geht. Das ist nicht der Fall, man erhält zwar unter jedem Druck eine konstant siedende Flüssigkeit, aber das Verhältnis zwischen Wasser und Chlorwasserstoff ändert sich mit dem Druck. Die Erklärung dieser Erscheinung, die sich bei vielen andern Säuren wiederfindet, liegt darin, daß jedem Mischungsverhältnis zwischen Chlorwasserstoff und Wasser ein bestimmter Siedepunkt entspricht. Von allen diesen Lösungen siedet nun unter Atmosphärendruck die 20,2prozentige Säure am höchsten, und solange deren Siedepunkt noch nicht erreicht ist, destillieren Lösungen über, deren Siedepunkt der betreffenden

¹ Vgl. die Tabelle über das spezifische Gewicht der Salzsäure am Schlusse des Werks.

Temperatur entspricht. Über 110° kann der Siedepunkt nicht steigen, da es keine Lösung von Chlorwasserstoff in Wasser gibt, die bei Atmosphärendruck einen höheren Siedepunkt besitzt.

Durch Behandlung der Salzsäure mit geeigneten Reagenzien kann man sowohl das Chlor, als auch den Wasserstoff in elementarem Zustande abscheiden. Das erste ist bei der Chlordarstellung der Fall, die darauf beruht, daß die Salzsäure mit sauerstoffabgebenden Verbindungen behandelt wird, die den Wasserstoff zu Wasser oxydieren, wodurch das Chlor in Freiheit gesetzt wird (S. 77). Der umgekehrte Vorgang, die Bindung des Chlors und die Abscheidung des Wasserstoffs, findet bei der Einwirkung der Salzsäure auf Metalle statt. Wirkt Salzsäure auf metallisches Zink oder Eisen, so geht Zinkchlorid oder Eisenchlorür in Lösung und Wasserstoff entweicht:



Die Salzsäure bildet einen der wichtigsten Vertreter der Säuren. Hierunter versteht man Verbindungen, die sauren Geschmack und gewisse ätzende Eigenschaften besitzen, weitere allgemeine Eigenschaften der Säuren sind die Rotfärbung des blauen Farbstoffs der Lakmusflechte und die Fähigkeit, bei der Berührung mit manchen Metallen, namentlich mit Zink oder Magnesium, Wasserstoff zu entwickeln. Diese Eigenschaft setzt voraus, daß sämtliche Säuren Wasserstoff enthalten, den sie bei der Einwirkung auf ein Metall gegen dieses austauschen. Hierbei entstehen Verbindungen, die keine Wirkung auf den Lakmusfarbstoff ausüben, also neutrale Reaktion besitzen und Salze genannt werden. Auch mit den Metalloxyden bilden die Säuren Salze unter Austritt von Wasser, so entsteht aus Calciumoxyd und Salzsäure Calciumchlorid: $\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

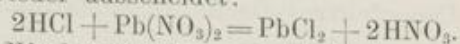
Die Chlorverbindungen der meisten Metalle sind in Wasser leicht löslich, eine Ausnahme macht das Chlorid des Silbers und das Quecksilberchlorür, die so wenig löslich sind, daß man sie als praktisch unlöslich bezeichnen kann, und das Bleichlorid, das sich wohl in heißem Wasser reichlich löst, in kaltem aber schwer löslich ist. Diese schwer löslichen Verbindungen dienen zum Nachweis der Salzsäure. Versetzt man eine salzsäurehaltige Flüssigkeit mit einer Lösung von Silbernitrat, so fällt ein weißer käsiger Niederschlag von Silberchlorid, der in Salpetersäure unlöslich ist, sich aber in Salmiakgeist auflöst:



Eine Lösung von Quecksilberoxydulnitrat (Merkuronitrat) gibt mit Salzsäure einen weißen Niederschlag von Merkurochlorid (Kalomel), der sich mit Salmiakgeist schwärzt:



Aus Bleinitratlösung fällt Salzsäure einen weißen, kristallinen Niederschlag, der sich beim Erwärmen in viel Wasser löst und sich beim Erkalten wieder ausscheidet:



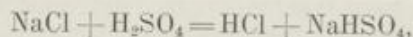
Dieselben Niederschläge wie Salzsäure geben auch lösliche Metallchloride, z. B. Natriumchlorid:



Salzsäure wird in der Technik in sehr großen Mengen verbraucht. Man unterscheidet im Handel die rohe und die reine Salzsäure.

Die rohe Salzsäure wurde lange Zeit nur als Nebenprodukt bei dem LEBLANC'schen Sodaprozeß (s. dort), d. h. durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumchlorid, gewonnen. Jetzt ist dieses Verfahren durch andere Methoden der Sodagewinnung verdrängt worden, aber gleichzeitig hat auch der Bedarf der Technik an Salzsäure abgenommen, da das im großen dargestellte Chlor nicht mehr aus Salzsäure, sondern durch elektrolytische Zerlegung des Kochsalzes gewonnen wird (S. 77). Die rohe Salzsäure ist in der Regel durch einen Gehalt an Eisenchlorid gelb gefärbt und enthält meistens geringe Mengen von freiem Chlor, Arsen, schwefeliger Säure und anderen Beimengungen. Ihr spezifisches Gewicht beträgt 1,16—1,17 und entspricht einem Gehalt von 30—32 % Chlorwasserstoff.

Die Darstellung der reinen Salzsäure geschieht entweder durch Einwirkung reiner Schwefelsäure auf Kochsalz, wobei die Mengenverhältnisse so gewählt werden, daß nur eine Molekel Chlornatrium auf eine Molekel Schwefelsäure einwirkt (58 T. Kochsalz und 98 T. Schwefelsäure):



da sich diese Reaktion bei viel niedrigerer Temperatur vollzieht, als wenn nach der Gleichung $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ der gesamte Wasserstoff der Schwefelsäure in Reaktion treten soll, oder durch Reinigung der rohen Säure, die von den meisten Verunreinigungen durch Destillation unter Verwerfung der zuerst und zuletzt übergehenden Anteile befreit werden kann.

Die reine konzentrierte oder rauchende Salzsäure des Handels hat meistens das spezifische Gewicht 1,19 und enthält etwa 38 % Chlorwasserstoff, die zum medizinischen Gebrauch dienende Salzsäure, Acidum hydrochloricum (auch Acidum muriaticum von muria, Salzlake), enthält 25 % Chlorwasserstoff und besitzt das spezifische Gewicht 1,124. Die verdünnte Salzsäure des deutschen Arzneibuchs, Acidum hydrochloricum dilutum, wird durch Mischen gleicher Gewichtsmengen der 25prozentigen Säure und Wasser hergestellt, sie enthält 12,5 % Chlorwasserstoff und hat das spezifische Gewicht 1,061.

Die Salzsäure kommt heute in völliger Reinheit in den Handel. Um eine nicht ganz arsenfreie Säure für toxikologische Zwecke von jeder Spur Arsen zu befreien, gibt man zu 1 kg der möglichst konzentrierten Säure 5 ccm gesättigter Eisenchlorürlösung und destilliert. Das Arsen destilliert als Arsenchlorür mit den ersten Anteilen über. Nachdem $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge übergegangen ist, ist meistens kein Arsen mehr nachzuweisen. Man wechselt die Vorlage und setzt die Destillation fort, bis etwa $\frac{1}{10}$ der Gesamtmenge zurückbleibt, das ebenfalls verworfen wird.¹

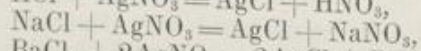
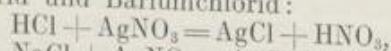
Die Prüfung der zum medizinischen Gebrauch dienenden Salzsäure erstreckt sich auf Arsen (mit BETTENDORF'schem Reagens, s. dort), freies Chlor, Metalle, namentlich Kupfer, Blei und Eisen, Schwefelsäure und schwefelige Säure. Die Feststellung des Gehalts an Chlorwasserstoff geschieht außer durch das spezifische Gewicht durch Titration mit Normal-Kalilauge (s. Normallösungen).

Die elektrolytische Dissoziation.

Die Entwicklung von Wasserstoff bei der Berührung einer Säure mit Zink oder Magnesium haben wir als eine charakteristische Eigenschaft der Säuren kennen gelernt (S. 85). Sämtliche Säuren enthalten also Wasserstoff und dieser Wasserstoff wird bei ihrer Einwirkung

¹ Archiv der Pharmazie, 222, 684 [1884].

auf Metalle in gleicher Weise beeinflußt. Ein weiteres Kennzeichen der Säuren ist ihr saurer Geschmack und die Rotfärbung des blauen Lakmusfarbstoffs. Auch diese Erscheinungen sind durch die Anwesenheit des Wasserstoffs in den Säuren bedingt, wie sich leicht am Verhalten der Salzsäure erkennen läßt. Versetzt man Salzsäure nach und nach mit Natronlauge, einer Auflösung von Natriumhydroxyd NaOH in Wasser, so nimmt der saure Geschmack ab und verschwindet schließlich ganz, um einem reinen Salzgeschmack Platz zu machen. Gleichzeitig verschwindet auch die Fähigkeit zur Rotfärbung des Lakmuspapiers und die Flüssigkeit entwickelt mit Zink oder Magnesium nicht mehr Wasserstoff. Dampft man sie ein, so entweicht kein Chlorwasserstoff, sondern es hinterbleibt ein festes Salz, Natriumchlorid, das sich durch den Vorgang $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ gebildet hat. Macht man den Versuch mit einer andern Säure, z. B. Bromwasserstoffsäure HBr oder Schwefelsäure H_2SO_4 , so treten dieselben Erscheinungen ein, stets verschwindet die Fähigkeit zur Wasserstoffentwicklung und zur Rotfärbung blauen Lakmuspapiers und der saure Geschmack, wenn der Wasserstoff der Säure durch Natrium oder ein anderes Metall ersetzt worden ist. Hieraus ergibt sich aber auch, daß nicht jeder chemisch gebundene Wasserstoff die als Säurereaktionen bezeichneten Erscheinungen zeigt, denn das als Lösungsmittel dienende und bei der besprochenen Reaktion entstehende Wasser zeigt sie nicht, und wir kennen eine sehr große Zahl von Wasserstoffverbindungen, z. B. Chloroform, Zucker, Paraffin, die sich ebenfalls ganz anders verhalten. Der Wasserstoff muß sich also in den Säuren in einem besondern, und zwar für alle Säuren gleichen Zustande befinden, durch den das gleiche Verhalten aller Säuren hervorgerufen wird. Als Erkennungsreaktion der Salzsäure, die sie von andern Säuren unterscheidet, dient der weiße Niederschlag von Silberchlorid, den Silbernitrat in ihr hervorruft. Diese Reaktion wird aber nicht nur durch freie Salzsäure, sondern auch durch alle Metallchloride hervorgerufen (S. 85). Vergleicht man z. B. die Reaktionen des Silbernitrats mit Salzsäure, Natriumchlorid und Bariumchlorid:



so erkennt man, daß sich, ebenso wie der Wasserstoff in allen Säuren, so das Chlor in allen Chloriden, einschließlich des Chlorwasserstoffs, der als das Chlorid des Wasserstoffs betrachtet werden kann, in ganz gleicher Weise verhält, in allen Fällen scheidet es sich mit dem Silber als Silberchlorid aus. Das Verhalten des Chlors in der wässrigen Lösung der Chloride ist also unabhängig von dem Bestandteil, an den es chemisch gebunden ist. Auch das gilt nur für die Chlorwasserstoffsäure und die davon abgeleiteten Salze, nicht aber für alle Chlorverbindungen, denn z. B. das Chloroform und das Chloralhydrat sind Chlorverbindungen, aus denen sich das Chlor nicht durch Silbernitrat fällen läßt. Wie also der Wasserstoff in den Säuren, so muß sich das Chlor in den gelösten Metallchloriden und der Salzsäure in demselben Zustande befinden, der ihr übereinstimmendes Verhalten hervorruft.

Bringt man ein Stück metallisches Natrium in ein mit Chlorgas gefülltes Gefäß, so vereinigen sich die beiden Elemente unter Feuer-

erscheinung zu Natriumchlorid. Die Heftigkeit der Reaktion zeigt, daß die Neigung des Chlors, sich mit Natrium zu verbinden, eine sehr große ist, und man muß daraus schließen, daß die beiden Elemente im Natriumchlorid durch besonders starke Kräfte zusammengehalten werden. Hierzu steht aber im Gegensatz, daß sich das Chlor in der Lösung des Salzes sehr leicht durch Silbernitrat und durch andere Reagenzien, die mit Chloriden schwer lösliche Niederschläge geben (S. 85), vom Natrium trennen läßt. Im trocknen Natriumchlorid ist die Vereinigung beider Elemente aber tatsächlich eine sehr feste, das Salz läßt sich bis auf 800° erhitzen, ohne eine Veränderung zu erleiden, dann schmilzt es wohl und bei noch höherer Temperatur wird es sich verflüchtigen, aber eine Trennung des Natriums vom Chlor findet nicht statt. Taucht man aber in das geschmolzene Salz die beiden Pole oder Elektroden einer elektrischen Batterie und läßt den elektrischen Strom hindurchgehen, so wird das Salz zerlegt, das Natrium wandert nach der negativen, das Chlor nach der positiven Elektrode. Dieselbe Zerlegung verursacht der elektrische Strom auch in der wässerigen Lösung des Salzes, und zwar vermögen schon sehr schwache Ströme die Zerlegung hervorzurufen, so daß also auch hier von einem festen Zusammenhalt der beiden Elemente nichts wahrzunehmen ist. Taucht man die beiden Elektroden in ganz reines Wasser, so zeigt sich, daß es ein Nichtleiter des elektrischen Stroms ist, löst man aber etwas Natriumchlorid darin auf, so findet gleichzeitig mit der Zerlegung des Salzes die Leitung des elektrischen Stromes statt. Ebenso wird das Wasser dadurch zu einem Leiter der Elektrizität, daß man etwas Salzsäure oder Natronlauge hinzufügt. Zahlreiche andere Stoffe hingegen, z. B. Zucker, haben nicht diese Wirkung. Eine Erklärung aller dieser Erscheinungen gibt die 1887 von ARRHENIUS aufgestellte Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Nach dieser Theorie führt nicht der elektrische Strom, der durch die Natriumchloridlösung hindurchgeht, die Trennung des Chlors vom Natrium herbei, sondern er vermittelt nur ihren Transport nach den Elektroden, an denen sie sich abscheiden. Die Trennung der beiden Elemente vollzieht sich schon bei der Auflösung durch die Wirkung des Wassers. Wir hätten also in der Lösung das Chlor unabhängig vom Natrium anzunehmen. Nun kann aber das Natrium in Wasser gar nicht bestehen, sondern reagiert damit sofort unter Entwicklung von Wasserstoff (S. 54), und auch von den Eigenschaften des Chlorwassers läßt die Kochsalzlösung nichts erkennen. In welchem Zustande die beiden Elemente aber in der Lösung vorhanden sind, ergibt sich, wenn man sich vergegenwärtigt, was sich denn unter dem Einfluß des elektrischen Stroms nach den Elektroden bewegt. Das Natrium gelangt zur negativen Elektrode, der Kathode, und wandelt sich dort in gewöhnliches Natrium um, gleichzeitig geht aber positive Elektrizität aus der Lösung in die Elektrode über. Das Natrium ist also beladen mit Elektrizität nach der Kathode gewandert und hat sich erst durch deren Abgabe wieder in gewöhnliches Natrium umgewandelt. Dasselbe gilt vom Chlor, das an der positiven Elektrode, der Anode „entwickelt“ wird, während gleichzeitig negative Elektrizität in den metallischen Leiter übergeht. Natrium und Chlor sind es also, die den Transport der Elektrizität durch die Flüssigkeit vermitteln und sie dadurch zu einem Leiter machen. Durch die Auflösung des Salzes in Wasser wird die bis dahin elektrisch

neutrale Chlornatriummolekel in positiv geladene Natriumatome und negativ geladene Chloratome gespalten, die nebeneinander in der Lösung existieren und, sowie ein elektrischer Strom hindurchgeht, mit diesem nach den Elektroden wandern. Diese elektrisch geladenen Bruchstücke der Molekeln, die mit dem elektrischen Strom wandern, werden Ionen (ión, gehend) genannt, und die Verbindungen, die in wässriger Lösung zur Ionenbildung und damit zur Stromleitung befähigt sind, nennt man Elektrolyte. Die Ionen unterscheiden sich also von den gewöhnlichen Atomen durch ihre elektrischen Ladungen, die ihnen einen andern Energiegehalt und damit ganz andere Eigenschaften verleihen, als wir sie an den gewöhnlichen Stoffen kennen. Die Auffassung der Natriumjonen als Natriumatome mit positiven elektrischen Ladungen und der Chlorjonen als Chloratome mit negativen elektrischen Ladungen erklärt, daß die Natriumjonen nach der negativen Elektrode, die Chlorjonen nach der positiven Elektrode wandern, da sich gleichnamige Elektrizitäten abstoßen, ungleichnamige anziehen. Gehen die Chlorjonen ihre elektrischen Ladungen an die Anode ab, so treten sie sofort zu den Molekeln Cl_2 zusammen, und es entweicht das gewöhnliche Chlor, die Natriumjonen wandeln sich durch Abgabe ihrer elektrischen Ladungen in metallisches Natrium um, das aber sofort mit dem Wasser der Lösung reagiert, so daß sich infolge dieser sekundären Reaktion nicht Natrium, sondern Wasserstoff abscheidet.

Was hier vom Natriumchlorid auseinandergesetzt wurde, gilt von allen Stoffen, die in wässriger Lösung den elektrischen Strom zu leiten vermögen. Von allen solchen Verbindungen nehmen wir an, daß sie unter dem Einfluß des Wassers Ionen bilden, und zwar läßt sich die Art der Ionen stets aus den Produkten erkennen, die an den Elektroden zur Abscheidung gelangen, wenn sie auch dort nicht immer sichtbar werden, sondern, wie das Natrium, im Augenblick der Abgabe der elektrischen Ladung Umsetzungen erleiden. Bei der Elektrolyse von Kupfersulfat, einer Verbindung der Formel CuSO_4 , wandert das Kupfer nach der Kathode, der Atomkomplex SO_4 nach der Anode, Cu und SO_4 sind also die Ionen, in die das Kupfersulfat bei der Auflösung dissoziiert. Der Komplex SO_4 ist aber nur als Ion, d. h. mit starker elektrischer Ladung versehen, existenzfähig, sowie er diese an die Anode abgibt, zerfällt er in SO_3 und O und die Atomgruppe SO_3 verbindet sich sofort mit Wasser zu Schwefelsäure: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$, während der Sauerstoff entweicht. Die Endprodukte der Elektrolyse des Kupfersulfats sind also Kupfer, Schwefelsäure und Sauerstoff. Den positiven Bestandteil eines Elektrolyten, der mit dem elektrischen Strom nach dem negativen Pol, der Kathode, wandert, nennt man Kation (katiön, hinabgehend), den negativen Bestandteil, der nach der Anode wandert, das Anion (aniön, emporgehend), Natrium- und Kupferjonen sind also Kationen, Chlor und SO_4 -Jonen sind Anionen.

Unterwirft man an Stelle der Natriumchloridlösung Salzsäure der Elektrolyse, so scheidet sich an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Chlor ab (Abb. 29), die elektrisch geladenen Wasserstoff- und Chloratome sind also die Ionen der Salzsäure. Hierbei zeigt es sich

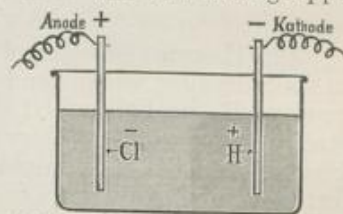
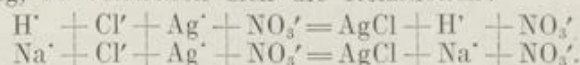


Abb. 29. Elektrolytische Zerlegung der Salzsäure.

nun, daß sich gleiche Volumen Wasserstoff und Chlor entwickeln (S. 82), d. h. es wird eine gleiche Anzahl Molekeln, bzw. Atome Wasserstoff und Chlor der Lösung entzogen. Es verschwinden also genau ebenso viele positive Ionen als negative, und die Lösung bleibt elektrisch neutral. Das ist bei allen Elektrolyten der Fall, stets sind die an den Elektroden abgeschiedenen Stoffmengen einander chemisch äquivalent oder: sie stehen im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte (S. 35). Schaltet man eine Lösung von Kupferchlorid, CuCl_2 , in den Stromkreis ein, so scheiden sich für jedes Atom Kupfer zwei Atome Chlor aus. Werden aber verschiedene Elektrolyte hintereinander in denselben Stromkreis eingeschaltet, läßt man z. B. den Strom erst durch eine Lösung von Natriumchlorid, dann durch Salzsäure, dann durch eine Lösung von Kupferchlorid gehen, so werden chemisch äquivalente Mengen der verschiedenen Elektrolyte zersetzt, d. h. bei der Umwandlung eines Wasserstoffions in ein unelektrisches Wasserstoffatom wird dieselbe Elektrizitätsmenge an die Elektrode abgegeben, wie bei der Umwandlung eines Natriumjons in ein Natriumatom, aber nur halb soviel, wie bei der Umwandlung eines Kupferjons in unelektrisches Kupfer. Dasselbe gilt von den negativen Ionen. Die Formel der Schwefelsäure H_2SO_4 zeigt, daß der Rest SO_4 zweiwertig ist, das SO_4 -Jon wird also an die Anode die doppelte Elektrizitätsmenge abgeben wie das Chlorjon. Daraus folgt, daß sämtliche einwertige Ionen dieselbe elektrische Ladung besitzen, die zweiwertigen Ionen die doppelte Ladung usw., die Ladungen aller Ionen sind für jede Valenz gleich groß. Das Gesetz, daß derselbe elektrische Strom äquivalente Mengen verschiedener Elektrolyte zersetzt, wurde 1833 von FARADAY entdeckt. Eine positive Ionenladung bezeichnet man durch \cdot , eine negative durch $'$ und kennzeichnet in der Schreibweise die Ionen dadurch, daß man der Formel des Atoms oder der betreffenden Atomgruppe sovielen dieser Zeichen hinzufügt, als ihrer Wertigkeit entspricht. Demnach dissoziieren z. B. die Elektrolyte NaCl , HCl , CuCl_2 , CuSO_4 in die Ionen:

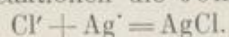
Kationen	Anionen
Na^{\cdot}	Cl'
H^{\cdot}	Cl'
$\text{Cu}^{\cdot\cdot}$	$2\text{Cl}'$
$\text{Cu}^{\cdot\cdot}$	SO_4''

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation erklärt, daß das Chlor in der Salzsäure, wie in den Lösungen aller Chloride dieselben Reaktionen zeigt, z. B. die Fällbarkeit durch Silbernitrat, ebenso, daß der Wasserstoff in allen Säuren dieselben Eigenschaften besitzt. Die wässrige Lösung enthält eben nicht die Molekeln HCl , NaCl usw., sondern Kationen und Anionen. Silbernitrat, AgNO_3 , dissoziiert in die Ionen Ag^{\cdot} und NO_3' , gibt man daher Silbernitrat zu Salzsäure und zu Natriumchloridlösung, so vollziehen sich die Reaktionen:



Ionen existieren nur in wässriger Lösung, bei der Bildung des Silberchloridniederschlags tritt zwischen der positiven Ladung des Silberjons und der negativen des Chlorjons ein Ausgleich ein und es entsteht die unelektrische Molekel AgCl . Die beiden Gleichungen zeigen

nun aber, daß die Reaktion sich in beiden Fällen nur zwischen den Silber- und Chlorjonen abspielt, daß hingegen die H^+ -, Na^+ - und die NO_3^- -Jonen keine Veränderung erfahren, da sie sich auf beiden Seiten der Gleichung finden. Wir können sie daher auch fortlassen und erhalten dann für beide Reaktionen die Ionengleichung:



Die ganze analytische Chemie ist auf der Tatsache aufgebaut, daß die Art der Bindung eines Metalls oder einer Säure für seine Reaktionen ohne Bedeutung ist. Alle analytischen Reaktionen sind Ionenreaktionen.

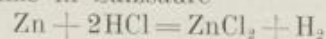
Die Lösungen, in denen wir als Folge der elektrolytischen Dissoziation das Vorhandensein von Ionen annehmen, zeigen niemals das Auftreten freier elektrischer Ladungen, es müssen also stets gleichviel positive und negative Ionenladungen vorhanden sein, damit die Lösung elektrisch neutral sein kann. Verschwinden bei einer Reaktion positive Ionenladungen, so verschwinden ebenso viele negative, und es muß daher in einer Ionengleichung die Differenz zwischen den positiven und negativen Ladungen auf beiden Seiten der Gleichung dieselbe sein.

Die Dissoziationstheorie gibt Aufschluß darüber, daß die Elektrolyte den Siedepunkt und Gefrierpunkt des Wassers anders beeinflussen als sie nach ihrem Molekulargewicht erwarten lassen. Es ist S. 75 auseinandergesetzt worden, daß äquimolekulare Mengen verschiedener Substanzen den Siedepunkt eines Lösungsmittels um denselben Betrag erhöhen und den Gefrierpunkt um denselben Betrag erniedrigen. Es zeigt sich nun, daß ein Elektrolyt, der in zwei Ionen dissoziiert, wie Kaliumchlorid, KCl , auf Siedepunkt und Gefrierpunkt des Wassers die doppelte Wirkung ausübt wie die äquimolekulare Menge eines Nichtelektrolyten, z. B. Zucker. Die Erscheinung findet ihre Erklärung durch die Annahme, daß das Kaliumchlorid in seine Ionen dissoziiert ist, und daß diese in der Lösung als selbständige Einzelteilchen auftreten, daß also jedes Ion dieselbe physikalische Wirkung ausübt, wie die Molekel eines nicht dissoziierten Stoffes.

Säuren, Basen und Salze. Bei der Elektrolyse aller Säuren wandern Wasserstoffjonen nach der negativen Elektrode und der Rest der Molekel nach der positiven, in der wässrigen Lösung der Säuren sind also Wasserstoffjonen und Säurejonen anzunehmen. So sind die Ionen der Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure:

Kationen	Anionen
H^+	Cl^-
H^+	NO_3^-
$2H^+$	SO_4^{2-}

Säuren sind also Verbindungen, deren wässrige Lösung Wasserstoffjonen enthält, und was wir als charakteristische Säureeigenschaften kennen gelernt haben, der saure Geschmack, die Wasserstoffentwicklung bei der Berührung mit Metallen usw., sind die Eigenschaften der Wasserstoffjonen. Schreiben wir die Gleichung für die Auflösung des Zinks in Salzsäure



als Ionengleichung, so lautet sie:



Die Chlorjonen finden sich auf beiden Seiten der Gleichung, wir können also schreiben:

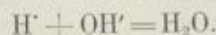


Man erkennt dann, daß es auf das Anion der Säure gar nicht ankommt, sondern daß die Reaktion darin besteht, daß je zwei Wasserstoffjonen ihre elektrische Ladung an ein Atom Zink abgeben, das als zweiwertiges Zinkjon in Lösung geht.

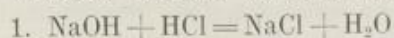
Es wurde schon früher erwähnt, daß die sauren Eigenschaften der Salzsäure verschwinden, wenn man sie mit Natronlauge versetzt. Führt man mit dem Zusatz von Natronlauge noch weiter fort, so nimmt die Flüssigkeit Eigenschaften an, die man als alkalisch bezeichnet. Die am leichtesten wahrnehmbaren dieser Eigenschaften sind laugenhafter Geschmack und die Fähigkeit, roten Lakmusfarbstoff zu bläuen. Verbindungen, die diese Eigenschaften zeigen, nennt man Basen. Alle löslichen Metallhydroxyde (S. 68) besitzen basische Natur. Auch die wässerigen Lösungen der Basen sind Leiter des elektrischen Stroms, und zwar wandert z. B. bei der Elektrolyse der Natronlauge das Natrium wiederum nach der Kathode, nach der Anode wandert der Rest der Molekel des Natriumhydroxyds, also die Gruppe OH, die aber nur als Jon existenzfähig ist, und sobald sie ihre elektrische Ladung an die Anode abgegeben hat, in Wasser und Sauerstoff zerfällt: $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ oder, da der Sauerstoff in Gestalt zweiatomiger Molekeln entweicht, richtiger: $4\text{OH} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Ganz ebenso verläuft die Elektrolyse aller andern Basen, demnach dissoziiert das Natriumhydroxyd, NaOH, das Kaliumhydroxyd, KOH, das Calciumhydroxyd, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (im Kalkwasser), in die Jonen:

Kationen	Anionen
Na'	OH'
K'	OH'
Ca''	2OH'

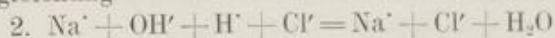
Basen sind demnach Verbindungen, deren wässerige Lösungen Hydroxyljonen enthalten, und die charakteristischen Baseneigenschaften sind die der Hydroxyljonen. Zu diesen Eigenschaften gehört es, die sauren Eigenschaften der Wasserstoffjonen zu vernichten, wie umgekehrt die Wasserstoffjonen die basischen Eigenschaften der Hydroxyljonen vernichten. Der Grund hierfür liegt darin, daß Wasserstoffjonen und Hydroxyljonen nicht nebeneinander bestehen können, sondern daß sie sich unter Ausgleich ihrer elektrischen Ladungen zu unelektrischen Wassermolekeln vereinigen:



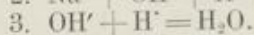
Mischt man Salzsäure und Natronlauge in dem Verhältnis, daß die Flüssigkeit weder saure noch alkalische Reaktion zeigt, so sagt man, die Säure ist durch die Lauge und die Lauge ist durch die Säure neutralisiert worden. Hierbei vollzieht sich der Vorgang:



oder als Ionengleichung



oder einfach



Setzen wir an Stelle von Natronlauge Kalilauge und an Stelle von Salzsäure Salpetersäure, so lauten die drei Gleichungen:

1. $\text{KOH} + \text{HNO}_3 = \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$,
2. $\text{K}' + \text{OH}' + \text{H}' + \text{NO}_3' = \text{K}' + \text{NO}_3' + \text{H}_2\text{O}$,
3. $\text{OH}' + \text{H}' = \text{H}_2\text{O}$.

Die dritte Gleichung ist in beiden Fällen dieselbe und zeigt, daß, welcher Art auch Säure und Base sein mögen, die Neutralisation immer nur in der Vereinigung von Wasserstoffjonen mit Hydroxyljonen zu Wasser besteht. Beim Eindampfen der neutralisierten Lösungen hinterbleiben feste Körper, im ersten Falle Natriumchlorid, NaCl, im zweiten Kaliumnitrat, KNO_3 . Solche Verbindungen, die durch Neutralisation einer Base durch eine Säure entstehen, und die sich von der Säure durch Ersatz des Wasserstoffs durch ein Metall ableiten, hat man von jeher Salze genannt. Auch sie sind Elektrolyte, ihre Lösungen leiten also den elektrischen Strom, indem sie selbst dabei zersetzt werden.

Demnach haben wir drei verschiedene Verbindungsarten kennen gelernt, die als Elektrolyte zu wirken vermögen, d. h. die beim Auflösen in Wasser zur Ionenbildung veranlaßt werden: Säuren, Basen und Salze. Wir können auch alle drei Verbindungsarten unter den Begriff der Salze zusammenfassen, indem wir die Säuren als Wasserstoffsalze, die Basen als Salze des Hydroxyljons betrachten, dann ist der Begriff Salze gleichbedeutend mit dem der Elektrolyte.

Die Auffassung, daß die Neutralisation nur in der Wasserbildung aus Wasserstoffjonen und Hydroxyljonen besteht, erklärt auch das 1840 von HESS aufgefundene Gesetz, daß bei der Neutralisation äquivalenter Mengen verschiedener Säuren in verdünnten Lösungen stets dieselbe Wärmemenge entwickelt wird.

Alle diese Ausführungen beziehen sich nur auf wässrige Lösungen. Löst man einen Elektrolyten in einer andern Flüssigkeit, so vermag diese Lösung den elektrischen Strom entweder gar nicht oder nur in geringem Grade zu leiten, andere Lösungsmittel besitzen daher entweder gar keine oder nur geringe dissoziierende Kraft.

Einteilung der Elemente. Die Fähigkeit der Elemente, Säuren oder Basen zu bilden, kann man zu ihrer Einteilung benutzen, indem man die säurebildenden Elemente, wie Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Stickstoff, den basenbildenden gegenüberstellt. Als Basen haben wir die Verbindungen bezeichnet, deren wässrige Lösung Hydroxyljonen enthält und die sich mit Säuren unter Austritt von Wasser zu Salzen vereinigen, und Beispiele hierfür waren Kaliumhydroxyd, KOH, und Natriumhydroxyd, NaOH. Kalium und Natrium sind also basenbildende Elemente. Hierzu gehört aber die ganze Klasse derjenigen Elemente, die der Sprachgebrauch als Metalle bezeichnet, von denen Eisen, Blei, Zink, Kupfer, Silber einige der bekanntesten Vertreter sind. Die Metalle scheiden sich bei der Elektrolyse ihrer einfachen Verbindungen am negativen Pol, der Kathode, ab, man schreibt ihnen daher einen elektropositiven Charakter zu, den Nichtmetallen, wie Chlor, Sauerstoff usw., die am positiven Pol abgeschieden werden, einen elektronegativen. Die Metalle besitzen auch mehrere charakteristische physikalische Eigenschaften, wie gute Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität und starken Glanz. Man hat ihnen die andern Elemente, die säurebildend auftreten, als Metalloide gegenübergestellt, doch gibt es neben den Elementen von ausgesprochen metallischem oder nichtmetallischem Charakter auch solche, die die Eigenschaften

beider Gruppen, wenn auch beide in abgeschwächtem Maße, besitzen, so daß eine strenge Einteilung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle nicht zu treffen ist.

Brom, Br.

Atomgewicht 79,92.

Das Brom ist ein dem Chlor sehr ähnliches Element. Wie dieses kommt es infolge seiner großen Neigung, Verbindungen einzugehen, nicht in freiem Zustande in der Natur vor. In geringen Mengen findet es sich, gebunden an Metalle, im Meerwasser, wie es überhaupt häufig als Begleiter des Chlors auftritt. Es wurde im Meerwasser 1826 von BALARD entdeckt. Auch in manchen Mineralquellen, z. B. der von Kreuznach, findet es sich. Für seine Darstellung kommen nur die Bromverbindungen in den Staßfurter Abraumsalzen in Betracht. Die Staßfurter Steinsalz- oder Kochsalzlager sind überschichtet von den sogenannten Abraumsalzen, die besonders aus Chlorkalium, aber auch aus beträchtlichen Mengen Chlor- und Brommagnesium bestehen. Diese Salze, die sich dort als Verdunstungsrückstand ehemaliger Meere angesammelt haben, müssen zunächst abgeräumt werden, ehe man zu den Steinsalzlager gelangt, die früher allein ausgebeutet wurden, und haben daher den Namen Abraumsalze erhalten. Zur Reinigung des Chlorkaliums werden die Abraumsalze umkristallisiert, wobei eine an Chlor- und Brommagnesium reiche Mutterlauge hinterbleibt, aus der das Brom durch Einwirkung von Chlor gewonnen wird:



Zu diesem Zweck läßt man die magnesiumbromidhaltige Mutterlauge in einem mit Kugeln aus gebranntem Ton gefüllten Turm herabfließen, in dem sie mit dem von unten zugeleiteten Chlor in Berührung kommt. Das hierbei gewonnene Brom enthält stets noch Chlor, von dem es befreit werden kann, indem es mit einem Bromid, z. B. Natriumbromid, gemischt und destilliert wird, wobei sich das Chlor mit dem Natriumbromid umsetzt: $2\text{NaBr} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Br}_2$. In der Technik verwendet man hierzu Eisenbromid. Man kann das Magnesiumbromid auch auf Brom verarbeiten, indem man es mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt:



Eigenschaften. Das Brom stellt eine rotbraune, in dicker Schicht nahezu schwarze Flüssigkeit dar, die 3,19mal schwerer ist als Wasser und sich bei 63° in einen braunen Dampf verwandelt. Bei starker Abkühlung erstarrt es, um bei -7,5° wieder zu schmelzen. Bei sehr tiefer Temperatur hellt sich die Farbe des Broms mehr und mehr auf und bei -250° ist es schließlich farblos. Auch bei gewöhnlicher Temperatur stößt das Brom dichte, braune, scharf riechende Dämpfe aus, die die Atmungsorgane in ähnlicher Weise angreifen wie das Chlor. Von seinem unangenehmen Geruch hat es seinen Namen erhalten (brómos, Gestank). Das flüssige Brom besitzt stark ätzende Eigenschaften, auf der Haut erzeugt es sofort Wunden. In Wasser löst es sich viel leichter als das Chlor, 100 g Wasser lösen 3,5 g Brom zu einer braunen, stark nach