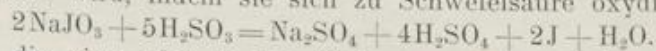


sättigen mit Salpetersäure nur opalisierend getrübt werden, d. h. es dürfen nur Spuren von Salzsäure vorhanden sein. Ein Gehalt an Salzsäure läßt sich auch unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichts auf maßanalytischem Wege durch Titration der mit Ammoniak oder besser mit Calciumkarbonat neutralisierten Säure mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silbernitratlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator (vgl. unter Silber) auf Grund der folgenden Überlegung ermitteln. Die Bromwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,208 enthält 25% HBr, eine Salzsäure von demselben spezifischen Gewicht würde etwa 44% HCl enthalten, die zur Fällung des Halogens erforderliche Menge Silbernitrat würde also bei einem Gehalt an Salzsäure beträchtlich steigen. Vor der Titration muß man sich überzeugen, ob die Säure das richtige spezifische Gewicht hat, ob sie ohne Rückstand verdunstet, ob sie zur Neutralisation die berechnete Menge Normal-Kalilauge verbraucht und ob sie frei von andern Säuren ist, von denen besonders Schwefelsäure und Phosphorsäure in Betracht kommen. Nur dann gestattet die Titration mit Silbernitrat einen Schluß auf den Gehalt an Salzsäure. Zum Nachweis von phosphoriger Säure erhitzt man die Bromwasserstoffsäure mit Salpetersäure zum Sieden, wodurch die phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydiert wird, die man als Magnesiumammoniumphosphat fällt. Ferner prüfe man auf einen Gehalt an Metallen, namentlich auf Blei, Kupfer und Eisen.

Jod, J.

Atomgewicht 126,92.

Das Jod, das in seinem chemischen Verhalten dem Chlor und Brom sehr nahesteht, findet sich ebensowenig, wie diese in freiem Zustande in der Natur, in gebundenem Zustande aber in großer Verbreitung, wenn auch stets nur in geringer Menge. So ist es in sehr kleinen Mengen im Meerwasser, reichlicher in manchen Salzsolen enthalten. Manche Meerespflanzen, besonders einige Fucus- und Luminariaarten, besitzen die Eigenschaft, sich mit Jod anzureichern. Werden diese Pflanzen verascht, so hinterlassen sie eine jodreiche Asche. An den Küsten der Normandie und Schottlands werden diese Algen in großen Mengen an das Ufer geworfen und ihre Asche, die den Namen Varec oder Kelp führt, dient als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Jods. In ihr wurde das Jod auch 1811 von COCROIS entdeckt. Es ist in der Asche vorzugsweise als Natriumjodid, NaJ, enthalten und wird durch Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure, entsprechend der Bromgewinnung aus den Abraumsalzen (S. 94), daraus abgeschieden. Eine reichlichere Quelle für die Jodgewinnung, die ebenfalls auf das Jod des Meerwassers zurückzuführen ist, und die die Hauptmenge des heute im Handel befindlichen Jods liefert, bildet der Chilesalpeter, der an der Westküste Südamerikas ausgedehnte Lager bildet und vorwiegend aus Natriumnitrat, NaNO_3 , besteht, aber auch Jodverbindungen enthält, die sich beim Umkristallisieren des Salpeters in der Mutterlauge ansammeln. Das Jod ist in ihr als jodsaures Natrium oder Natriumjodat NaJO_3 enthalten, aus dem es durch schweflige Säure abgeschieden wird, indem sie sich zu Schwefelsäure oxydiert:



Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Jod wird durch Sublimation gereinigt.

Auch der Körper der Tiere und Menschen besitzt ein Organ, das es vermag, die geringen Mengen Jod, die ihm in der Nahrung zugeführt werden, aufzustapeln, das ist die Schilddrüse (Thyreoidea), die eine eiweißartige Verbindung mit einem Jodgehalt von etwa 10%

enthält. Aber auch hier ist die Gesamtmenge des Jods eine sehr geringe, die Schilddrüse des erwachsenen Menschen enthält im Mittel 4 Milligramm Jod. Durch die Anwendung von Jodpräparaten kann der Jodgehalt der Schilddrüse außerordentlich steigen. Diese jodhaltige Verbindung führt den Namen Thyrojin und ihr wird die therapeutisch wichtige Wirkung der Schilddrüsenpräparate zugesprochen. Überhaupt ist das Jod in der organischen Natur sehr verbreitet, infolge seines Vorkommens im Meerwasser ist es auch in einigen von See-tieren stammenden Produkten, wie im Lebertran und in den Badeschwämmen, enthalten.

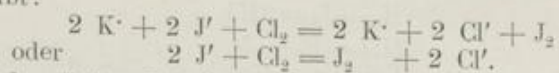
Eigenschaften. Das Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, von violettschwarzer Farbe und metallischem Glanz. Es ist 4,9mal schwerer als Wasser, besitzt einen charakteristischen Geruch, der an den des Chlors erinnert, schmilzt bei 114° zu einer braunen Flüssigkeit und verwandelt sich bei 183° in einen violetten Dampf. Aber auch bei niedrigerer Temperatur besitzt es eine beträchtliche Dampfspannung. Der violetten Farbe seines Dampfes verdankt das Jod seinen Namen (iódēs, veilchenartig). Aus der Bestimmung des spezifischen Gewichts des Joddampfes bei Temperaturen bis zu 500° ergibt sich das Molekulargewicht zu annähernd 254, und da das Atomgewicht des Jods 126,97 beträgt, so sind die Molekeln seines Dampfes zweiatomig. Erwärmt man aber den Joddampf über 500° , so vermindert sich seine Dichte in viel stärkerem Maße als der Erwärmung entspricht, und bei 1500° ist sie schließlich auf die Hälfte des Betrages gesunken, der den Molekeln J_2 entspricht. Hieraus ergibt sich, daß die Jodmolekeln oberhalb 500° mehr und mehr in ihre Atome dissoziieren, und daß der Dampf bei 1500° aus freien Jodatomen besteht. Auch die andern, bisher besprochenen Elemente, zeigen dieselbe Erscheinung, doch ist die Temperatur, bei der die Dissoziation stattfindet, bei ihnen viel höher als beim Jod. Bei extrem hoher Temperatur ist demnach eine Auflösung der Molekeln in die Einzelatome anzunehmen, doch ist der Eintritt dieser Erscheinung vom Druck abhängig. Joddampf, der sich unter starkem Druck befindet, dissoziiert erst bei viel höherer Temperatur, da der Druck der mit der Dissoziation verbundenen Volumenvermehrung entgegenwirkt (S. 58).

In Wasser löst sich das Jod nur sehr wenig, etwa im Verhältnis von 1:5500, zu einer gelben Flüssigkeit. Sehr leicht löst es sich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff und zwar mit intensiv violetter und in Äther mit brauner Farbe. Geringe Mengen von freiem Jod lassen sich einer wässrigen Lösung durch Schütteln mit einem dieser Lösungsmittel entziehen, die es durch die charakteristische Farbe erkennen lassen. Schwefelkohlenstoff löst das Jod ungefähr im Verhältnis 1:27, also etwa 200mal leichter als Wasser. Da sich nun ein Stoff zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten so verteilt, daß die Konzentrationen im Verhältnis der Löslichkeiten stehen (Verteilungsgesetz), so wird nach dem Schütteln einer wässrigen Jodlösung mit Schwefelkohlenstoff dieser 200mal soviel Jod enthalten, als das gleiche Volumen Wasser. Eine sehr empfindliche Reaktion auf freies Jod ist auch die tiefblaue Farbe, die selbst noch Spuren von Jod mit Stärkekleister oder Stärkelösung geben. Beim Erwärmen verschwindet die blaue Farbe der Jodstärke, um beim Erkalten wieder hervorzutreten. Im Gegensatz zu der Schwerlöslichkeit des Jods in Wasser steht die

Leichtigkeit, mit der es sich in einer wässrigen Lösung von Kaliumjodid, KJ, oder eines andern Jodids oder in Jodwasserstoffsäure löst. Hierbei findet kein einfacher Lösungsvorgang statt, sondern es entsteht eine neue Verbindung, indem das Jodid zwei Atome Jod addiert: $KJ + J_2 = KJ_3$. Der Vorgang läßt sich auch folgendermaßen auffassen: die Lösungen aller Jodide enthalten Jodjonen J' und diese verbinden sich mit freiem Jod zu einem neuen einwertigen Ion: $J' + J_2 = J_3'$. Diese zusammengesetzten oder komplexen Ionen J_3' zerfallen sehr leicht in die einfachen Jodjonen J' und elementares Jod, so daß die Lösungen alle Reaktionen des gewöhnlichen Jods geben. Daß aber in ihnen das Jod nicht einfach gelöst ist, wie im Jodwasser, ergibt sich daraus, daß es sich der Lösung nicht auf mechanischem Wege, etwa durch Ausschütteln mit Chloroform, völlig entziehen läßt. Auf der Haut verursacht das Jod braune Flecke, die sich durch Betupfen mit Salmiakgeist oder Natriumthiosulfatlösung entfernen lassen.

Die Verbindungen des Jods besitzen eine ganz analoge Zusammensetzung, wie die Broms und Chlors, ähnliche Löslichkeitsverhältnisse und meistens auch dieselbe Kristallform. Aus seinen Verbindungen mit Metallen, den Jodiden, wird das Jod sowohl durch Chlor als durch Brom abgeschieden: $2KJ + Cl_2 = 2KCl + J_2$,

es besitzt mithin eine geringere Neigung, in den Jonenzustand überzugehen, als Chlor und Brom, so daß es seine Ionenladung leicht an diese abgibt:



Während das Jod selbst intensiv gefärbt ist, ist das Jodjon farblos, die Jodfarbe tritt aber sofort hervor, wenn das Ion durch Abgabe seiner elektrischen Ladung in gewöhnliches Jod übergeht, also bei der Einwirkung von Chlor- oder Bromwasser auf die Lösung eines Jodids.

In Alkohol löst sich das Jod mit brauner Farbe. Eine Lösung von 1 Teil Jod in 10 Teilen Weingeist stellt die arzneilich angewandte Jodtinktur dar. Das Jod ist aber nicht ganz ohne Einwirkung auf den Alkohol, nach längerer Zeit nimmt daher der Gehalt an freiem Jod etwas ab, was sich durch einen geringen Zusatz von Kaliumjodid verhindern läßt. Eine viel jodreichere Lösung läßt sich durch Auflösung von Jod in konzentrierter Kaliumjodidlösung bereiten (s. oben). In konzentrierter Form wirkt das Jod ätzend, wenn auch viel milder als Chlor und Brom, in verdünnter Lösung, als Jodtinktur, wirkt es lokal reizend und entzündungserregend. Infolge dieser Reizung kann ein Schmerzgefühl, das von einer tiefer liegenden Stelle herrührt, vorübergehend unterdrückt werden, worauf die Anwendung des Jods zur Pinselführung in der Zahnheilkunde bei Wurzelhautentzündung beruht. Nach der Einnahme von Jodpräparaten stellen sich zuweilen krankhafte Erscheinungen ein, die man als Jodismus bezeichnet, und die sich u. a. im sogenannten Jodschnupfen, Kopfschmerz und Speichelfluß äußern.

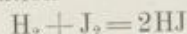
Das Jod kommt in verschiedenen Reinheitsgraden in den Handel. Das Jodum anglicum ist nicht frei von Cyan und Chlor, zum medizinischen Gebrauch dient allein das durch wiederholte Sublimation gereinigte Jodum resublimatum.

Bestimmung und Prüfung. Die quantitative Bestimmung des freien Jods läßt sich mit großer Schärfe durch Titration mit Natriumthiosulfat ausführen (über die Ausführung jodometrischer Bestimmungen siehe unter Jodometrie). Zur Gehaltsbe-

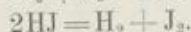
stimmung des offiziellen Jods löst man 0,2 g mit Hilfe von 1 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser. Diese Lösung soll zur Entfärbung mindestens 15,6 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung erfordern, was einem Mindestgehalt von 98,94 % Jod entspricht. Jod muß ferner vollständig flüchtig sein. Jodcyan kann das aus der Asche der Meeresalgen gewonnene Jod enthalten, da Cyanverbindungen stets entstehen, wenn kohlenstoff- und stickstoffhaltige Substanzen bei Gegenwart von Alkalien, die in der Asche ebenfalls enthalten sind, geglüht werden. Man erkennt den Cyangehalt durch Überführung in Berlinerblau. Hierzu muß das Jod durch Überführung in Jodjon erst entfärbt werden. Man schüttelt es mit Wasser, und versetzt das gelbe Filtrat mit schwefeliger Säure: $J_2 + H_2SO_3 + H_2O = 2HJ + H_2SO_4$. Gibt man jetzt ein Körnchen Eisensulfat und etwas Natronlauge hinzu, so entsteht Natriumferrocyanid $Na_4Fe(CN)_6$, das nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorid mit diesem unter Bildung von Berlinerblau reagiert (vgl. Kaliumferrocyanid). Die Prüfung auf Chlor, das in der Form von Chlorjod JCl_3 im Jod enthalten sein kann, gründet sich darauf, daß sich Silberchlorid in Ammoniak löst, Silberjodid nicht. Die mit schwefeliger Säure entfärbte wässrige Jodlösung wird mit Silbernitrat im Überschuß und mit Ammoniak versetzt, das Filtrat darf durch Salpetersäure keine Trübung von Silberchlorid erleiden.

Jodwasserstoff.

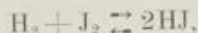
Die Vereinigung des Jods mit Wasserstoff erfolgt noch weniger energisch als die des Broms. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Vereinigung statt, beim Erhitzen des Gemisches von Wasserstoff und Joddampf verbinden sie sich nur zum Teil, während ein Teil des Gasgemisches unverändert bleibt. Umgekehrt wird aber das Jodwasserstoffgas beim Erhitzen teilweise in Wasserstoff und Jod zerlegt. Wir haben also einmal die Reaktion



und ferner



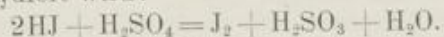
Es entsteht also in jedem Falle ein Gemisch aller drei Substanzen, es stellt sich zwischen Jod, Wasserstoff und Jodwasserstoff ein Gleichgewichtszustand her, der stets derselbe ist, gleichviel, ob man von den beiden Elementen oder von der Verbindung ausgeht. Die Bildung des Jodwasserstoffs ist also eine umkehrbare Reaktion, und wir können sie schreiben:



d. h. der durch die Gleichung ausgedrückte Vorgang kann sowohl von links nach rechts, als von rechts nach links verlaufen. Solche Gleichungen bedeuten, daß sich die Reaktion niemals nach einer Richtung vollständig vollzieht. Durch die katalytische Wirkung von fein verteiltem Platin werden beide Reaktionen beschleunigt, aber das Gleichgewicht, das sich schließlich einstellt, wird dadurch nicht beeinflusst, hingegen ist es von der Temperatur abhängig. Aus dem leichten Zerfall des Jodwasserstoffs beim Erhitzen ergibt sich, daß diese Verbindung wesentlich unbeständiger ist als Chlor- und Bromwasserstoff. Die leichte Trennung des Wasserstoffs vom Jod macht sich auch bei vielen chemischen Reaktionen bemerkbar. So kann der Jodwasserstoff ebensowenig, wie Bromwasserstoff, aus einem Metalljodid durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure dargestellt werden. Es entsteht hierbei wohl Jodwasserstoff:

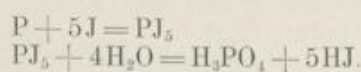


der aber die Schwefelsäure sofort zu schwefliger Säure reduziert und hierbei zu Jod oxydiert wird:



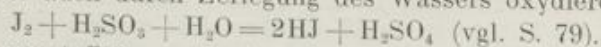
Man stellt den Jodwasserstoff daher, wie Bromwasserstoff, mit Hilfe

von Phosphor dar. Man gibt in eine Retorte unter Abkühlung 1 Teil roten Phosphor, 5 Teile Wasser und 20 Teile Jod. Bei vorsichtigem Erwärmen entwickelt sich ein gleichmäßiger Strom von Jodwasserstoff. Phosphor verbindet sich mit Jod zu Phosphorpentajodid, das durch Wasser unter Bildung von Phosphorsäure und Jodwasserstoff zerlegt wird:

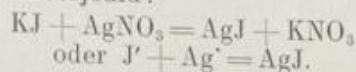


Der Jodwasserstoff ist etwa viermal schwerer als Luft, an feuchter Luft raucht er stark, er löst sich sehr leicht in Wasser zu einer stark sauren Flüssigkeit, der Jodwasserstoffsäure. Die bei 0° gesättigte Lösung hat das spezifische Gewicht 2 und enthält über 80 Prozent Jodwasserstoff. Beim Erhitzen verhält sich die Jodwasserstoffsäure, wie die Chlor- und Bromwasserstoffsäure, indem je nach der Konzentration und bei allmählich steigender Temperatur zunächst eine verdünntere oder konzentriertere Säure überdestilliert, bis der Siedepunkt bei 126° konstant wird und eine Säure von 57 Prozent Jodwasserstoff übergeht.

Auf Substanzen, die ihren Wasserstoff leicht abgeben, wirkt Jodwasserstoff oxydierend, man kann daher eine verdünnte Jodwasserstoffsäure erhalten, indem man Jod in Wasser einträgt und Schwefelwasserstoff einleitet, der unter Abscheidung von Schwefel zerlegt wird: $J_2 + H_2S = 2HJ + S$. Auf Substanzen, die leicht Sauerstoff aufnehmen, kann es aber auch durch Zerlegung des Wassers oxydierend wirken:



Die Jodwasserstoffsäure, die in reinem Zustande farblos ist, bräunt sich, namentlich unter dem Einfluß des Lichts, bald, indem ein Teil des Jodwasserstoffs durch den Luftsauerstoff zu Jod oxydiert wird: $2HJ + O = J_2 + H_2O$. Die Zerlegung des Jodwasserstoffs erfolgt noch schneller durch Verbindungen, die leicht Sauerstoff abgeben, so reduziert er Wasserstoffperoxyd zu Wasser: $2HJ + H_2O_2 = J_2 + 2H_2O$. Der Jodwasserstoff ist in der wässerigen Lösung in Wasserstoffjonen und Jodjonen dissoziiert, auch die Lösungen der Salze der Jodwasserstoffsäure, die Jodide genannt werden, enthalten Jodjonen, denen durch Chlor oder Brom ihre negative elektrische Ladung entzogen wird, was zur Abscheidung von elementarem Jod führt (S. 101). Die charakteristischen Fällungsreaktionen der Jodjonen sind dieselben wie die der Chlor- und Bromjonen. Silbernitrat fällt aus der Lösung eines Jodids gelbes Silberjodid:



Das Silberjodid ist in Salpetersäure und im Gegensatz zu Silberchlorid auch in Ammoniak unlöslich, gleich dem Silberchlorid und -bromid löst es sich aber in Natriumthiosulfat- und in Kaliumcyanidlösung. Auch Blei- und Quecksilbersalze geben in Wasser schwer lösliche Niederschläge. Abweichend vom Brom und Chlor bildet das Jod mit Palladium ein unlösliches Jodür PdJ_2 , das aus jodhaltigen Lösungen auf Zusatz von Palladiumchlorür ausfällt. Diese Verbindung wird benutzt, um das Jod zur gewichtsanalytischen Bestimmung vom Chlor und Brom zu trennen. Wie an Wasserstoff, so ist das Jod auch an Metalle viel weniger fest gebunden als Chlor und Brom. Das ergibt

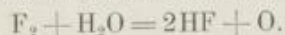
sich auch daraus, daß es mit manchen Metallen, wie Eisen und Kupfer, mit denen sich Chlor in zwei verschiedenen Verhältnissen verbindet, nur eine Verbindung, und zwar die mit dem geringeren Jodgehalt eingeht. So kennt man die beiden Verbindungen FeCl_2 und FeCl_3 , Eisenchlorür und Eisenchlorid, aber nur die Jodverbindung FeJ_2 , ebenso bildet das Kupfer ein Chlorür und ein Chlorid, CuCl und CuCl_2 , aber nur die eine Jodverbindung CuJ .

Fluor, F.

Atomgewicht 19,0.

Das Fluor findet sich in einigen Mineralien, deren wichtigste der Flußspat oder Calciumfluorid, CaF_2 , und der Kryolith, Na_3AlF_6 , der ein Natrium-Aluminiumfluorid darstellt, sind. Sehr kleine Mengen finden sich als Calciumfluorid im Schmelz der Zähne und in den Knochen.

Das Fluor übertrifft die andern drei Halogene an Reaktionsfähigkeit, es besitzt eine so große Neigung, Verbindungen einzugehen, daß es nur in Platingefäßen dargestellt und aufbewahrt werden kann. Es ist daher in freiem Zustande viel später bekannt geworden als Chlor, Brom und Jod. 1886 gelang es MOISSAN, es durch elektrolytische Zerlegung des Fluorwasserstoffs, HF , zu gewinnen. In ähnlicher Weise wie das Chlor, durch Einwirkung seiner Wasserstoffverbindung auf Substanzen, die leicht Sauerstoff abgeben, läßt es sich nicht gewinnen, da es fester an Wasserstoff gebunden ist als der Sauerstoff, so daß es umgekehrt das Wasser unter Sauerstoffentwicklung zersetzt:



Aus demselben Grunde läßt es sich auch nicht durch Elektrolyse der wässrigen Lösung des Fluorwasserstoffs, der Flußsäure, gewinnen, da das an der Anode abgeschiedene Fluor mit dem Wasser sofort reagiert. Der wasserfreie Fluorwasserstoff selbst, der eine bei 19° siedende Flüssigkeit darstellt, leitet den elektrischen Strom nicht, aber eine Lösung von Kaliumfluorid, KF , in wasserfreiem Fluorwasserstoff wird durch Elektrolyse zerlegt, wobei sich an der Anode Fluor entwickelt. Das Fluor ist ein hellgelbes Gas von unangenehmem Geruch, dessen Einwirkung nur Gefäße aus Platin oder Flußspat widerstehen. Durch Wägung in Platingefäßen wurde das Molekulargewicht des Fluors zu 38 ermittelt. Da das Molekulargewicht des Fluorwasserstoffs (oberhalb 90°) 20 beträgt und diese Verbindung aus 1 Gewichtsteil Wasserstoff und 19 Gewichtsteilen Fluor besteht, so beträgt das Atomgewicht des Fluors 19, mithin besteht seine Molekel aus zwei Atomen. Das Fluor ist das reaktionsfähigste Element, das wir kennen, es verbindet sich direkt mit den meisten Elementen, mit Wasserstoff vereinigt es sich auch im Dunkeln unter Explosion, selbst bei -250° reagieren festes Fluor und flüssiger Wasserstoff mit großer Heftigkeit. Auch mit Brom und Jod verbindet es sich unter Feuererscheinung. Die energische Einwirkung des Fluors auf Wasser zeigt, daß es eine viel größere Neigung besitzt, in den Jonenzustand überzugehen als das Chlor, das mit dem Wasser nur allmählich unter dem Einfluß des Lichts reagiert. Mit Sauerstoff verbindet sich das Chlor nicht. Bei -187°