

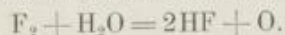
sich auch daraus, daß es mit manchen Metallen, wie Eisen und Kupfer, mit denen sich Chlor in zwei verschiedenen Verhältnissen verbindet, nur eine Verbindung, und zwar die mit dem geringeren Jodgehalt eingeht. So kennt man die beiden Verbindungen FeCl_2 und FeCl_3 , Eisenchlorür und Eisenchlorid, aber 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°

verdichtet es sich zu einer hellgelben Flüssigkeit. Das Fluor weicht in seinem chemischen Verhalten in mancher Beziehung von dem der drei andern Halogene ab, was namentlich beim Fluorwasserstoff deutlich zutage tritt. Der Name des Elements (von fluere, fließen) ist von seiner wichtigsten Verbindung, dem Flußspat (Spatum fluoricum), abgeleitet, der schwer schmelzbaren Mineralien oft als Flußmittel zugesetzt wird.

Fluorwasserstoff.

Zur praktischen Darstellung des Fluorwasserstoffs benutzt man gepulverten Flußspat, der beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure Fluorwasserstoff entwickelt:



Da Glas durch Fluorwasserstoff angegriffen wird, so ist es zweckmäßig, Platin- oder Bleigefäße zu verwenden. In einer stark abgekühlten Vorlage verdichtet sich das farblose, sehr stechend riechende und giftige Gas zu einer Flüssigkeit, die bei $+19^\circ$ siedet. Der Fluorwasserstoff löst sich sehr leicht in Wasser, die Lösung, Flußsäure genannt, reagiert sauer, wirkt stark ätzend und ruft auf der Haut schwer heilende Wunden hervor. Die wichtigste Eigenschaft der Flußsäure, derentwegen sie praktische Verwendung findet, ist ihre Fähigkeit, Siliciumdioxid, SiO_2 (auch Kieselsäureanhydrid genannt), aufzulösen und hierbei eine gasförmige Verbindung, das Siliciumfluorid SiF_4 , zu bilden:



Diese Reaktion erfolgt auch mit den Verbindungen der Kieselsäure, wie Glas oder den als Silikate bezeichneten Mineralien, Flußsäure vermag daher diese Mineralien, die in andern Säuren unlöslich sind, zu lösen, weshalb sie zum Aufschließen von Silikaten in der Gesteinsanalyse benutzt wird. Ferner dient sie auf Grund derselben Reaktion zum Ätzen von Glas. Man überzieht zu diesem Zweck das Glas mit Wachs oder Paraffin, radiert die gewünschten Schriftzüge oder Zeichnungen in den Überzug und übergießt mit Flußsäure, die das Glas nur an den bloßliegenden Stellen angreift. Diese Reaktion dient auch zur Erkennung von Fluorverbindungen. Eine weitere praktische Verwendung findet die Flußsäure wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften in der Spiritusbrennerei, indem man sie in kleinen Mengen der Maische zusetzt, da sie die schädliche Milchsäure- und Buttersäuregärung unterdrückt und dadurch die Ausbeute an Weingeist erhöht. Da die Flußsäure Glas auflöst, so wird sie in Kautschuk- oder Bleiflaschen aufbewahrt.

Die Flußsäure ist eine wesentlich schwächere Säure als die drei andern Halogenwasserstoffsäuren und unterscheidet sich von ihnen auch durch die Löslichkeitsverhältnisse mancher Salze. Während Chlor-, Brom- und Jodsilber in Wasser praktisch unlöslich sind, ist das Silberfluorid, AgF , leicht löslich, hingegen sind die Fluoride des Calciums, Strontiums und Bariums unlöslich, während die Chloride, Bromide und Jodide dieser Metalle sich in Wasser leicht lösen.

Die Bestimmung der Dampfdichte des Fluorwasserstoffs ergibt bei Temperaturen oberhalb 90° das Molekulargewicht 20, entsprechend der Zusammensetzung HF , bei tieferen Temperaturen wird die Dichte des Gases größer, bei 30° entspricht sie der Formel H_2F_2 . Auch in

wässriger Lösung hat man das Molekulargewicht entsprechend der Formel H_2F_2 gefunden. Mit dieser Molekulargröße hängt es jedenfalls zusammen, daß die Fluorwasserstoffsäure saure Salze zu bilden vermag, wie das saure Kaliumfluorid $KF \cdot HF$.

Die in kleinen Kautschukflaschen in den Handel kommende Glasätz-tinte, die auf dem Glase weiße Schriftzüge hinterläßt, besteht aus einer Mischung von Bariumsulfat, Ammoniumfluorid und konzentrierter Schwefelsäure. Sie wird mit einer Gänsefeder oder einem Haarpinsel aufgetragen. Die Eigenschaft des Fluorwasserstoffs, Glas zu ätzen, dient auch zur Erkennung von Fluoriden in Nahrungsmitteln, denen sie zuweilen als Konservierungsmittel zugesetzt werden. Besonders Natriumfluorid und Ammoniumfluorid finden hierzu Verwendung. Zum Nachweis macht man das Untersuchungsobjekt (Wein und Bier) mit Kalkwasser alkalisch und behandelt den Niederschlag, der CaF_2 enthalten kann, nach dem Abfiltrieren und Trocknen wie oben angegeben mit konzentrierter Schwefelsäure im Platintiegel mit darübergelegtem Uhrglas. Feste Substanzen werden direkt im Platintiegel mit Schwefelsäure behandelt.

Verbindungen der Halogene untereinander.

Von den sämtlich sehr unbeständigen Verbindungen, die die Halogene miteinander bilden, hat eine, das Jodtrichlorid, JCl_3 , Jodum trichloratum, wegen ihrer stark antiseptischen Eigenschaften eine sehr beschränkte Verwendung gefunden. Es entsteht durch direkte Vereinigung der beiden Elemente beim Einleiten von trockenem Chlorgas in einen Kolben, der trocknes Jod enthält oder durch gleichzeitiges Einleiten von Chlor- und Joddampf durch weite Röhren in eine dreihalsige WOLFF'sche Flasche (Abb. 31).



Abb. 31.
WOLFF'sche
Flasche.

Sorgt man hierbei dafür, daß sich das Chlor stets im Überschuß befindet, so scheidet sich das Jodtrichlorid in pomeranzgelben Kristallen ab.¹ Es ist sehr leicht flüchtig, besitzt einen sehr stechenden Geruch und reizt zu Tränen und Husten. Beim Erwärmen dissoziiert es leicht in Jodmonochlorid, JCl , und Chlor. Es löst sich in 5 T. Wasser zu einer sehr stark antiseptisch wirkenden Flüssigkeit, auch in Weingeist und Äther ist es löslich. In größerer Verdünnung wird es durch Wasser zersetzt unter Bildung von Chlorwasserstoff und Jodsäure. Das Präparat muß kühl und vor Licht geschützt aufbewahrt werden, längere Zeit haltbar ist es indessen nur in einer Chloratmosphäre. Es darf kein freies Jod enthalten, mit Kaliumjodidlösung reagiert es unter Ausscheidung von Jod: $JCl_3 + 3KJ = 3KCl + 4J$, man kann es daher auf jodometrischem Wege quantitativ bestimmen. Wegen seines leichten Zerfalls in Jodmonochlorid und Chlor dient es bei vielen Reaktionen als Chlorüberträger.

Das Jodmonochlorid JCl bildet sich ebenfalls durch direkte Vereinigung der Elemente, wenn sie im molekularen Verhältnis aufeinander einwirken. Es bildet rubinrote Prismen, die bei 27° schmelzen, bei 101° verdampft es unter teilweisem Zerfall in Chlor und Jod.

Zwischen Jod und Brom kennt man mit Sicherheit nur eine Verbindung, Jodmonobromid, JBr , das durch Einwirkung von Brom auf Jod entsteht. Es stellt eine kristallinische, bei 36° schmelzende Masse dar, die bromähnlich riecht, Augen und Schleimhäute stark angreift und leicht in ihre Bestandteile zerfällt. Chlor und Brom vereinigen sich zu einer rotbraunen, leicht beweglichen Flüssigkeit, die sehr leicht zerfällt und vermutlich keine chemische Verbindung darstellt.

Am beständigsten ist das Jodpentafluorid JF_5 , also die Verbindung derjenigen Halogene, die im Atomgewicht und auch in ihren sonstigen Eigenschaften am weitesten voneinander entfernt sind. Das Jodpentafluorid stellt eine farblose Flüssigkeit dar.

Sauerstoffverbindungen der Halogene.

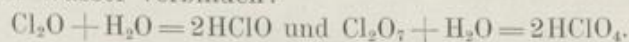
Mit Ausnahme des Fluors bildet jedes der Halogene mehrere Verbindungen mit Sauerstoff. Die meisten sind leicht zersetzlich, am unbeständigsten sind die des Chlors, die zuweilen schon bei gewöhn-

¹ Pharmaz. Zeitung 1887, S. 692.

licher Temperatur mit explosiver Heftigkeit zerfallen, am beständigsten die des Jods.

Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff und mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Entsprechend der Zusammensetzung seiner Wasserstoffverbindung HCl haben wir das Chlor als einwertiges Element betrachtet. Einwertig ist es auch gegenüber dem Sauerstoff in der Verbindung Cl_2O , es sind aber noch zwei andere Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff bekannt, ClO_2 und Cl_2O_7 , die zeigen, daß dem Chlor gegenüber dem Sauerstoff eine wechselnde Wertigkeit zukommen kann. Diese Verbindungen lösen sich in Wasser unter Bildung von Säuren. Trotzdem diese Lösung zum Teil so leicht zersetzlich ist, daß man sie nicht aus der wässerigen Lösung isolieren kann, kann man ihre Zusammensetzung doch aus der ihrer Salze ermitteln. Sie zeigt, daß die Verbindungen Cl_2O und Cl_2O_7 sich dadurch in Säuren verwandeln, daß sie sich mit Wasser verbinden:



Solche Verbindungen, die man von Säuren durch Austritt von Wasser ableiten kann, und die durch Addition von Wasser in Säuren übergehen, nennt man Säureanhydride (anhydros, wasserlos). Auch von der Verbindung ClO_2 läßt sich theoretisch durch Addition einer Molekel Wasser die Formel einer Säure ableiten, doch ist diese Säure nicht bekannt. Ferner kennt man noch zwei Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff und Wasserstoff, die Säurecharakter besitzen, HClO_2 und HClO_3 , deren Anhydride bisher unbekannt sind. Es sind demnach die folgenden Sauerstoffverbindungen und Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen des Chlors zu unterscheiden:

Cl_2O , Chlormonoxyd, ist das Anhydrid der unterchlorigen Säure HClO,
 ClO_2 , Chlordioxyd,

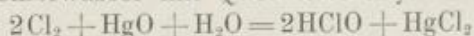
Chlorige Säure HClO_2 ,
 Chlorsäure HClO_3 ,

Cl_2O_7 , Chlorheptoxyd, ist das Anhydrid der Überchlorürsäure HClO_4 .

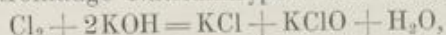
Eine direkte Vereinigung des Sauerstoffs mit Chlor herbeizuführen gelingt nicht, vielmehr entstehen die Sauerstoffverbindungen des Chlors nur, wenn der Sauerstoff aus einer andern Verbindung verdrängt wird, also im Status nascens einwirkt. Daß diese Verbindungen sehr unbeständig sind und sich zum Teil freiwillig mit außerordentlicher Heftigkeit und unter großer Wärmeentwicklung zersetzen, beweist, daß sie einen großen Vorrat von Energie besitzen, die ihnen bei ihrer Bildung zugeführt werden muß und die sie beim Zerfall in andere Verbindungen als Wärme wieder abgeben. Weder die Anhydride, noch die Säuren selbst sind von praktischer Bedeutung, wohl aber einige ihrer Salze.

Chlormonoxyd Cl_2O und unterchlorige Säure HClO. Man erhält das Chlormonoxyd durch Überleiten von trockenem Chlor über Quecksilberoxyd: $\text{HgO} + 2\text{Cl}_2 = \text{HgCl}_2 + \text{Cl}_2\text{O}$. Es ist ein gelbbraunes Gas von chlorähnlichem Geruch, das sich bei $+5^\circ$ zu einer Flüssigkeit verdichtet. Die Verbindung ist sehr unbeständig, sie zerfällt beim Erwärmen und in flüssigem Zustande auch schon durch starke Erschütterung mit explosiver Heftigkeit in Chlor und Sauerstoff. Bei

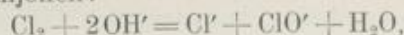
vorsichtigem Erwärmen des Gases erfolgt die Zersetzung allmählich: $2\text{Cl}_2\text{O} = 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$. Da sich nach dieser Gleichung zwei Molekeln in drei umwandeln, so muß sich das Volumen des Gases um die Hälfte vermehren (S. 24), und zwar läßt sich feststellen, daß $\frac{2}{3}$ des Volumens des entstandenen Gasgemisches aus Chlor und $\frac{1}{3}$ aus Sauerstoff besteht, wodurch die Formel Cl_2O sichergestellt ist. Löst man Chlormonoxyd in Wasser, so erhält man eine sauer reagierende Flüssigkeit, aus der sich aber die entstandene Säure nicht isolieren läßt. Bei der Neutralisation mit Kalilauge entsteht ein Salz der Formel KClO , es muß also die freie Säure die Zusammensetzung HClO besitzen. Sie führt den Namen unterchlorige Säure und das Chlormonoxyd ist demnach als Unterchlorigsäureanhydrid zu bezeichnen. Eine wässrige Lösung der unterchlorigen Säure entsteht auch beim Schütteln von Chlorwasser mit Quecksilberoxyd:



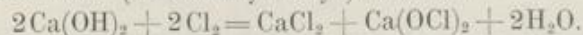
und Destillation des Filtrats. Die Säure zerfällt leicht unter Abgabe von Sauerstoff: $2\text{HClO} = 2\text{HCl} + \text{O}_2$. Sehr schnell findet diese Zersetzung im Sonnenlichte statt, die unterchlorige Säure ist daher ein starkes Oxydations-, Bleich- und Desinfektionsmittel, doch werden an Stelle der freien Säure stets ihre viel beständigeren Salze angewandt, die Hypochlorite genannt werden. Sie ist eine sehr schwache Säure, die ebenso wie ihre Salze durch Säuren unter Entwicklung von Chlor zersetzt wird: $\text{HClO} + \text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Von den Salzen ist das Kalium-, das Natrium- und das Calciumsalz das bekannteste. Das Kaliumhypochlorit, KClO , ist im Eau de Javelle, das Natriumhypochlorit, NaClO , im Eau de Labarraque und das Calciumhypochlorit, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, im Chlorkalk enthalten. Man gewinnt diese Salze durch Einwirkung von Chlor auf die Hydroxyde der Metalle. So entsteht beim Einleiten von Chlor in Natronlauge Natriumhypochlorit neben Natriumchlorid:



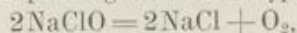
oder als Ionengleichung unter Fortlassung der auf beiden Seiten vorkommenden Kaliumjonen:



die unterchlorige Säure entsteht also beim Zusammentreffen von Chlor mit Hydroxyljonen. Da die Hypochlorite schon durch die Kohlensäure der Luft zerlegt werden, so haben sie dieselbe desinfizierende und bleichende Eigenschaft wie die freie Säure. Die Abgabe von Sauerstoff erfolgt namentlich leicht bei Gegenwart von Farbstoffen, Schmutz oder überhaupt Substanzen, die leicht Sauerstoff aufnehmen, die Salze werden daher in großem Maßstabe zu Bleich- und Desinfektionszwecken benutzt. Hauptsächlich dient hierzu das Calciumhypochlorit, das im Chlorkalk enthalten ist, der durch Einwirkung von Chlor auf gelöschten Kalk (Calciumhydroxyd) entsteht:

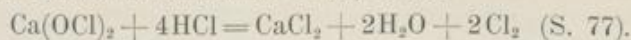


Bei Abwesenheit von Substanzen, die den Sauerstoff zu binden vermögen, erfolgt seine Abspaltung aus den Hypochloriten:



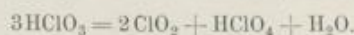
sehr langsam, der Vorgang läßt sich aber durch Katalysatoren beschleunigen. Fügt man z. B. zum Liquor Natrii hypochlorosi oder zu einer Chlorkalklösung eine sehr geringe Menge eines Kobaltsalzes,

so findet Sauerstoffentwicklung statt. Sämtliche Hypochlorite entwickeln auf Zusatz einer Säure Chlor, z. B.:



(Näheres über die Hypochlorite s. bei den betreffenden Metallen.)

Chlordioxyd ClO_2 ist ein explosives, bei $+10^\circ$ siedendes, dunkelgelbes Öl. Namentlich in Berührung mit organischen Stoffen zersetzt es sich mit größter Heftigkeit. Es entsteht bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Kaliumchlorat (Kalium chloricum, KClO_3), wobei vermutlich zunächst freie Chlorsäure, HClO_3 , gebildet wird, die aber, namentlich bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure, nicht beständig ist, sondern sich sofort unter Bildung von Chlordioxyd und überchlorsäure HClO_4 zersetzt:



Mischt man etwas Zucker mit Kaliumchlorat (vorsichtig!) und läßt einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzutropfen, so tritt infolge der heftigen Einwirkung des entstehenden Chlordioxyds auf den Zucker sofort Entzündung ein. Die Zusammensetzung des Chlordioxyds ergibt sich daraus, daß bei der Zersetzung, der Gleichung $2\text{ClO}_2 = \text{Cl}_2 + 2\text{O}_2$ entsprechend, 2 Vol. des Gases 1 Vol. Chlor und 2 Vol. Sauerstoff liefern. Das Chlordioxyd löst sich in Wasser, aber nicht durch einfache Wasseraufnahme zu einer Säure, neutralisiert man vielmehr die Lösung mit Kalilauge, so zeigt es sich, daß zwei Salze, chlorigsaures Kalium KClO_2 und chlorsaures Kalium KClO_3 , entstanden sind: $2\text{KOH} + 2\text{ClO}_2 = \text{KClO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Eine dem Chlordioxyd entsprechende Säure, als deren Anhydrid es zu betrachten wäre, ist nicht bekannt.

Die **chlorige Säure** HClO_2 , deren Kaliumsalz bei der eben beschriebenen Reaktion entsteht, ist in freiem Zustande nicht bekannt, ebensowenig wie das ihr entsprechende Anhydrid Cl_2O_3 , auch ihre Salze, die auch Chlorite genannt werden, sind wenig beständig.

Chlorsäure HClO_3 . Auch diese Säure kennt man nicht in reinem Zustande, sondern nur in wässriger Lösung und in ihren Salzen, den Chloraten.¹ Sie entsteht durch Zersetzung des Bariumchlorats, $\text{Ba(ClO}_3)_2$, mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure. Man erhält dann eine stark saure, farblose, sirupdicke Flüssigkeit, die eine 40prozentige Lösung der Chlorsäure darstellt. Bei weiterem Eindampfen zersetzt sie sich unter Entwicklung von Chlor und Sauerstoff. Die Chlorsäure ist ein energisches Oxydationsmittel, organische Substanzen, wie Filtrierpapier oder Leinwand, mit ihrer Lösung getränkt, verbrennen unter Feuererscheinung. Die chlorsauren Salze oder Chlorate entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf heiße Laugen, z. B.:

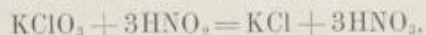


oder als Jonengleichung unter Fortlassung der auf beiden Seiten stehenden Kaliumjonen: $3\text{Cl}_2 + 6\text{OH}' = 5\text{Cl}' + \text{ClO}_3'$, während bei der Einwirkung von Chlor auf kalte Laugen Hypochlorite entstehen (S. 108). Der Verlauf der Reaktion zwischen Hydroxyljonen und Chlor ist also von der Temperatur abhängig, es ist indessen anzunehmen, daß sich auch bei der Reaktion in heißer Lösung zunächst das Salz der unterchlorigen Säure bildet, das aber sofort in das Chlorat übergeht, denn die Hypochlorite wandeln sich beim Kochen ihrer Lösung in Chlorate

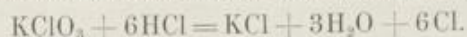
¹ Die Benennung der Chlorverbindungen kann leicht zu Verwechslungen führen. Das in der Medizin und Pharmazie als Kalium chloricum bezeichnete Salz KClO_3 , chlorsaures Kalium, heißt nach der allgemein gebräuchlichen chemischen Nomenklatur Kaliumchlorat, das Kalium chloratum der Pharmazie, KCl , Chlorkalium, nennt der Chemiker Kaliumchlorid. Besonders zu beachten ist noch der Unterschied zwischen *Calcaria chlorata*, Chlorkalk, dessen wirksamer Bestandteil das Calciumhypochlorit Ca(OCl)_2 ist, und *Calcium chloratum* oder *Chlorcalcium* CaCl_2 , das der Chemiker Calciumchlorid nennt.

und Chloride um: $3\text{NaClO} = \text{NaClO}_3 + 2\text{NaCl}$. Das Chlorat stellt also die beständigere Verbindung dar.

Die Salze der Chlorsäure sind sämtlich in Wasser löslich. Ihr Chlor wird durch Silbernitrat nicht gefällt, da die Lösung keine Chlorjonen enthält. Das Kaliumchlorat dissoziiert in wässriger Lösung in die Ionen K^+ und ClO_3^- , die Lösung kann also nicht die Reaktionen der Chlorjonen, sondern muß die der ClO_3^- -Ionen geben. Durch Reduktionsmittel, wie schweflige Säure oder salpetrige Säure, werden die Chlorate zu Chloriden reduziert:

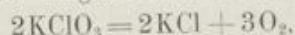


und das Chlor kann dann durch Silbernitrat gefällt werden. Beim Erwärmen mit Salzsäure entwickeln die Chlorate Chlor:

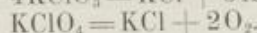
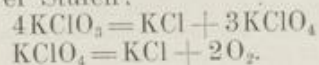


Da das Chlor im Status nascens eine außerordentlich energische Wirkung auf organische Substanzen ausübt, so benutzt man diese Reaktion zur Zerstörung der organischen Substanz in der toxikologischen Analyse. Wird ein Chlorat in trockenem Zustande erhitzt, so gibt es seinen gesamten Sauerstoff ab: $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ (S. 41), beim Zusammenreiben mit leicht verbrennlichen Substanzen geschieht das schon in der Kälte unter heftiger Explosion, wovon man sich überzeugen kann, wenn man einige Körnchen Kaliumchlorat mit einer Spur Schwefel in der Reibschale kräftig zerreibt. Von dieser leichten Sauerstoffabgabe wird in der Zündholzindustrie, in der Feuerwerkerei und in der Sprengstofftechnik Gebrauch gemacht. Eine Erkennungsreaktion für die Salze der Chlorsäure ist die folgende: Die Lösung des blauen Indigofarbstoffs wird durch die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung eines Chlorats nicht entfärbt, fügt man aber wenig schweflige Säure hinzu, so tritt Entfärbung ein, da durch die reduzierende Wirkung der schwefligen Säure niedere Oxydationsstufen des Chlors entstehen, die bleichend auf den Indigofarbstoff wirken. Das Chlorsäureanhydrid ist nicht bekannt.

Chlorheptoxyd Cl_2O_7 und überchlorsäure HClO_4 . Die überchlorsäure oder Perchlorsäure ist die beständigste der sauerstoffhaltigen Säuren des Chlors und die einzige, die sich in reinem Zustande darstellen läßt. Sie entsteht beim Eindampfen der konzentrierten Lösung der Chlorsäure, ebenso wie ihre Salze, die Perchlorate genannt werden, beim Erhitzen der Chlorate entstehen. Kaliumchlorat zersetzt sich beim Erhitzen unter Abgabe seines Sauerstoffs:



unterbricht man aber das Erhitzen schon beim Beginn der Sauerstoffentwicklung, so findet man, daß das Salz nicht mehr aus Kaliumchlorat, sondern aus einem Gemisch von Kaliumchlorid, KCl , und Kaliumperchlorat, KClO_4 , besteht. Bei weiterem Erhitzen gibt dann das Kaliumchlorat seinen gesamten Sauerstoff ab. Die Reaktion vollzieht sich also in zwei Stufen:



Es dient mithin der von einem Teil des Chlorats abgegebene Sauerstoff zunächst dazu, einen andern Teil desselben Salzes zu oxydieren und erst dann vermag weitere Wärmezufuhr die Abtrennung des Sauer-

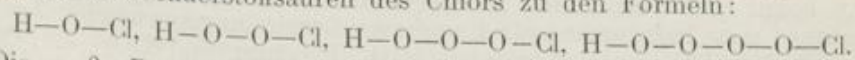
stoffs zu bewirken. Es zeigt sich hierin die größere Beständigkeit des Perchlorats. Die Beständigkeit der Verbindungen zwischen Chlor und Sauerstoff wächst mit zunehmendem Sauerstoffgehalt, wie sich an der stufenweisen Bildung der sauerstoffreicheren Verbindungen aus den sauerstoffärmeren durch Erhitzen ergibt. Beim Einleiten von Chlor in Kalilauge entsteht zunächst Kaliumhypochlorit, NaClO (S. 108), dieses geht beim Erhitzen in Kaliumchlorat, KClO_3 , und dieses bei weiterer Wärmezufuhr in Kaliumperchlorat, KClO_4 , über.

Aus dem Kaliumsalz kann man die freie Überchlorsäure darstellen, indem man es mit konzentrierter Schwefelsäure destilliert. Sie stellt eine farblose, leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,78 dar, die unter einem Druck von 56 mm bei 39° siedet und leicht zersetzlich ist, so daß sie bei der Berührung mit leicht verbrennlichen Substanzen, wie Holzkohle oder Papier, explodiert. Sie wirkt stark ätzend und erzeugt sehr schmerzhafte Wunden. In Berührung mit wenig Wasser bildet sie Kristalle der Zusammensetzung $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Destilliert man die wässrige Lösung der Überchlorsäure, so erhält man eine bei 203° übergehende Flüssigkeit, die eine 70prozentige Säure darstellt. In dieser Konzentration ist sie sehr beständig. Sie ist eine starke Säure, die in Lösung in die Ionen H^+ und ClO_4^- dissoziiert. Silbernitrat, das Reagens auf Chlorjonen, erzeugt daher in der Lösung der Überchlorsäure und ihrer Salze keinen Niederschlag. Die Perchlorate entwickeln beim Erwärmen mit Salzsäure kein Chlor, auch hier zeigt sich also, daß der Sauerstoff in ihnen viel fester gebunden ist als in den Chloraten. Das Kaliumperchlorat KClO_4 ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich, während das Natriumsalz in beiden Lösungsmitteln leicht löslich ist; man benutzt die Schwerlöslichkeit des Kaliumsalzes zur Erkennung sowohl des Kaliums, als auch der Überchlorsäure.

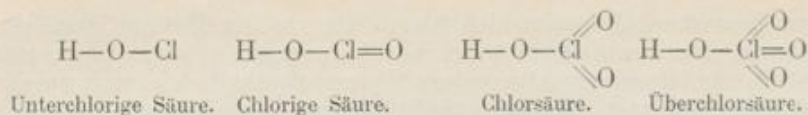
Aus der Formel der Überchlorsäure ergibt sich die ihres Anhydrids zu Cl_2O_7 : $2\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}_2\text{O}_7$. Man erhält diese Verbindung, das Chlorheptoxyd, indem man der Überchlorsäure das Wasser durch Phosphorpenoxyd P_2O_5 entzieht. Mischt man die durch eine Kältemischung auf -10° abgekühlte Überchlorsäure vorsichtig mit Phosphorpenoxyd und destilliert auf dem Wasserbade, so kann man das Chlorheptoxyd als eine farblose, bei 82° siedende Flüssigkeit gewinnen.

Struktur der sauerstoffhaltigen Verbindungen des Chlors.

Da sich aus der Formel des Chlorwasserstoffs, HCl , ergibt, daß das Chlor gegenüber dem Wasserstoff einwertig ist, so hat man ihm früher in seinen Sauerstoffverbindungen dieselbe Wertigkeit zugesprochen und die Existenz der sauerstoffhaltigen Säuren dadurch erklärt, daß sich mehrere Sauerstoffatome gegenseitig binden. Dadurch gelangte man für die vier Sauerstoffsäuren des Chlors zu den Formeln:



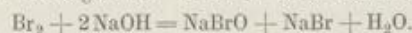
Die große Beständigkeit gerade der sauerstoffreichsten Verbindungen und auch andere Umstände machen eine solche Bindungsart sehr unwahrscheinlich, man schreibt daher heute dem Chlor eine wechselnde Wertigkeit zu und nimmt an, daß es in der unterchlorigen Säure einwertig, in der chlorigen Säure dreiwertig, in der Chlorsäure fünfwertig und in der Überchlorsäure siebenwertig auftritt. Die Struktur der vier Säuren ist dann die folgende:



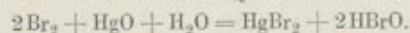
Verbindungen des Broms mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Auch das Brom verbindet sich, ebenso wie das Chlor, nicht direkt mit Sauerstoff, doch lassen sich auf indirektem Wege zwei Verbindungen herstellen, die den Charakter von Säuren besitzen und deren Eigenschaften denen der entsprechend zusammengesetzten Chlorverbindungen sehr ähnlich ist. Verbindungen zwischen Brom und Sauerstoff allein, die man als Anhydride dieser Säuren betrachten könnte, sind nicht bekannt.

Unterbromige Säure HBrO. Das Natriumsalz dieser Säure, Natriumhypobromit, entsteht beim Eintragen von Brom in kalte Natronlauge:

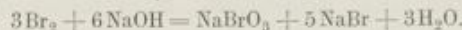


Diese Lösung wirkt, wie das Natriumhypochlorit, oxydierend und bleichend und dient unter dem Namen Bromlauge als Oxydationsmittel. Eine wässrige Lösung der freien unterbromigen Säure läßt sich durch Einwirkung von Bromwasser auf Quecksilberoxyd und Abfiltrieren vom unlöslichen Quecksilberbromid erhalten:

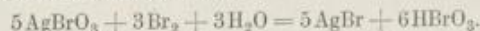


Beim Eindampfen der Lösung zersetzt sich die Säure, sie ist daher in freiem Zustande nicht bekannt.

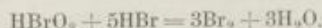
Bromsäure HBrO₃. Wirkt Brom auf heiße Natronlauge, so entsteht das Natriumsalz der Bromsäure, Natriumbromat, und Natriumbromid:



Die freie Säure erhält man durch Einwirkung von Bromwasser auf Silberbromat und Abfiltrieren vom unlöslichen Silberbromid:



Durch Eindampfen unter vermindertem Druck läßt sich eine 50proz. Lösung der Bromsäure erhalten, bei weiterem Eindampfen zersetzt sie sich: $2\text{HBrO}_3 = \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Sie wirkt stark oxydierend, wie Chlorsäure, auch die Salze geben ihren Sauerstoff beim Erhitzen vollständig ab. Wenn die Bromsäure mit Bromwasserstoffsäure zusammentritt, gibt sie ebenfalls ihren Sauerstoff ab, der zur Oxydation des im Bromwasserstoff enthaltenen Wasserstoffs dient, wobei das Brom beider Verbindungen zur Ausscheidung gelangt:



Dieselbe Reaktion findet auch statt, wenn die Salze beider Säuren in wässriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt werden:



Von dieser Reaktion wird Gebrauch gemacht, um das Brom im Status nascentis auf eine in Lösung befindliche Substanz einwirken zu lassen.

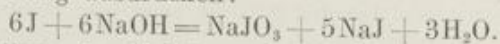
Verbindungen des Jods mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Das Jod ist das einzige der Halogene, das durch direkte Oxydation in eine Sauerstoffverbindung übergeführt werden kann, zwar nicht durch direkte Vereinigung mit elementarem Sauerstoff, wohl aber durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure. Man kennt eine Verbindung zwischen Jod und Sauerstoff, J₂O₅, Jodpentoxyd oder Jodsäureanhydrid, und zwei Verbindungen zwischen Jod, Sauerstoff und Wasserstoff, nämlich HJO₃, Jodsäure, und HJO₄ + 2H₂O, Überjodsäure, deren Anhydrid nicht bekannt ist.

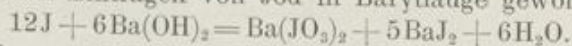
Jodsäure, HJO₃, entsteht beim Erwärmen von Jod mit Salpetersäure und wird beim Eindampfen der Lösung in farblosen Kristallen erhalten. Es ergibt sich aus dieser Darstellung, daß die Jodsäure viel beständiger ist als die Verbindungen des Chlors und Broms mit Sauerstoff. Auch die Chlorsäure kann Jod durch Abgabe ihres Sauerstoffs oxydieren: $2\text{HClO}_3 + \text{J}_2 = 2\text{HJO}_3 + \text{Cl}_2$, das Jod vermag also das Chlor

aus seiner Sauerstoffverbindung auszuschleiden, während umgekehrt das Jod aus seinen Verbindungen mit Wasserstoff und Metallen, d. h. in allen Fällen, wo es in wässriger Lösung als Ion vorhanden ist, durch Chlor ausgeschieden wird (S. 101).

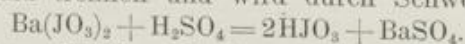
Eine der unterchlorigen Säure, HClO , entsprechende Verbindung des Jods, HJO , kennt man nicht, das Natriumsalz dieser Säure scheint sich aber beim Eintragen von Jod in Natronlauge vorübergehend zu bilden, da die frisch bereitete Lösung Indigolösung bleicht. Schon nach kurzer Zeit verschwindet diese Eigenschaft und die Lösung enthält Natriumjodat, NaJO_3 . Die niedrigere Oxydationsstufe des Jods ist also die unbeständigere und geht freiwillig in die beständigere höhere über. Die Reaktion zwischen Jod und Natronlauge läßt sich demnach durch die Gleichung ausdrücken:



Zur Darstellung der Jodsäure eignet sich am besten das Bariumjodat, das durch Eintragen von Jod in Barytlauge gewonnen wird:



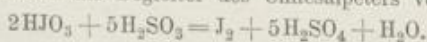
Das sehr schwer lösliche Bariumjodat läßt sich leicht vom leicht löslichen Bariumjodid trennen und wird durch Schwefelsäure zerlegt:



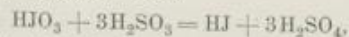
Man filtriert vom unlöslichen Bariumsulfat ab und gewinnt die Jodsäure durch Eindampfen der Lösung.

Die Lösung der Jodsäure reagiert stark sauer, sie enthält die Ionen H^+ und JO_3^- . Ihre Salze, die Jodate, vermögen sich mit einem oder mehreren Molekeln Jodsäure zu sauren Salzen zu verbinden, so kennt man außer dem neutralen Natriumjodat NaJO_3 noch die beiden Salze $\text{NaJO}_3 + \text{HJO}_3$ und $\text{NaJO}_3 + 2\text{HJO}_3$. Mit Ausnahme der Salze der Jodsäure mit Alkalimetallen sind alle Jodate schwer löslich.

Wenngleich der Sauerstoff in der Jodsäure viel fester gebunden ist als in der Chlor- und Bromsäure, so wird er doch an leicht oxydierbare Substanzen abgegeben. Von Wichtigkeit ist die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, die zur Gewinnung des Jods aus dem als Begleiter des Chilesalpeters vorkommenden Natriumjodat dient (S. 99):



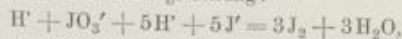
In sehr verdünnten Lösungen vollzieht sich diese Reaktion erst nach einiger Zeit, da sie in zwei Stufen verläuft, indem zunächst die Jodsäure ihren Sauerstoff abgibt, wodurch sie zu Jodwasserstoff reduziert wird:



der nunmehr mit dem Rest der Jodsäure unter Jodausscheidung reagiert:



Diese letzte Reaktion lautet als Ionengleichung:



es müssen also Wasserstoffionen vorhanden sein, damit sie sich vollziehen kann. Darum wirken die Salze der Jodsäure und Jodwasserstoffsäure nicht aufeinander ein, aber die geringste Menge einer Säure ruft die Reaktion hervor, und zwar wird eine Jodmenge ausgeschieden, die der Menge der durch die Säure hinzugesetzten Wasserstoffionen entspricht. Man kann die Reaktion daher dazu benutzen, um den Gehalt einer Säure zu bestimmen, indem man sie zu einer Lösung von Kaliumjodat und Kaliumjodid gibt und die ausgeschiedene Jodmenge bestimmt (vgl. Jodometrie).

Das Jodpentoxyd J_2O_5 , das Anhydrid der Jodsäure, erhält man als weißes Pulver beim Erhitzen der Jodsäure auf 170° : $2\text{HJO}_3 = \text{J}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$. In Wasser löst es sich wieder zu Jodsäure, beim Erhitzen auf 300° zerfällt es in Jod und Sauerstoff.

Überjodsäure $\text{HJO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder Perjodsäure. Die wasserfreie Überjodsäure HJO_4 ist nicht bekannt, wohl aber das Hydrat, das bei der Einwirkung von Jod auf

Überchlorsäure und durch Abdampfen der Lösung als weiße, leicht lösliche Kristallmasse erhalten wird:



Die Formel $\text{HJO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kann man auch schreiben H_5JO_6 . Dieser Zusammensetzung entsprechen auch einige Salze der Säure, z. B. das Natriumsalz $\text{Na}_3\text{H}_3\text{JO}_6$ und das Silbersalz $\text{Ag}_3\text{H}_3\text{JO}_6$. Nimmt man das Jod in seiner höchsten Oxydationsstufe, ebenso wie das Chlor (S. 111), als siebenwertig an, so gelangt man durch Sättigung sämtlicher sieben Valenzen durch Hydroxylgruppen zu der Formel $\text{J}(\text{OH})_7$. Zieht man hiervon eine Molekel Wasser ab, so erhält man die Formel der Überjodsäure JO_5H_5 , der hiernach die Konstitution $\text{O}=\text{J}(\text{OH})_5$ zukommt. Es sind auch Salze bekannt, die sich von der Säure HJO_4 ableiten, z. B. das Kaliumsalz KJO_4 und das Silbersalz AgJO_4 , auch solche anderer Zusammensetzung, wie Ag_3JO_5 . Die diesem Salze zugrunde liegende nicht bekannte Säure H_3JO_5 läßt sich aus der hypothetischen Verbindung $\text{J}(\text{OH})_7$ durch Austritt zweier Wassermolekeln ableiten: $\text{J}(\text{OH})_7 - 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{JO}_5$ und ihre Konstitution ist dann $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{J}(\text{OH})_3 \end{array}$. In allen diesen Verbindungen ist das Jod siebenwertig.

Das ihnen zugrunde liegende Anhydrid J_2O_7 ist nicht bekannt, da die Überjodsäure beim Erhitzen nicht nur Wasser abgibt, sondern bei 140° in Wasser, Sauerstoff und Jodpentoxyd zerfällt.

Die Atomgewichte der Halogene.

Der direkte Weg der Bestimmung des Atomgewichts eines Elements besteht in der Ermittlung der Gewichtsmenge, die sich mit 16 Gewichtsteilen Sauerstoff verbindet (S. 26). Hieraus ergibt sich unter Berücksichtigung der Wertigkeit des Elements sein Atomgewicht. Die Sauerstoffverbindungen der Halogene sind viel zu unbeständig, um sich hierzu zu eignen, man hat daher ihre Atomgewichte auf einem Umwege ermittelt, indem man ihre sehr beständigen und leicht darstellbaren Silberverbindungen AgCl , AgBr und AgJ dazu benutzte. Kennt man das Atomgewicht des Silbers, so kann man aus dem Verhältnis, in dem sich Chlor mit Silber vereinigt, auch das Atomgewicht des Chlors berechnen. Vorbedingung ist also die Kenntnis des Silber-Atomgewichts, das mit großer Genauigkeit zu 107,88 ermittelt worden ist (s. unter Silber). Wird reines Silber in Silberchlorid übergeführt, so erhält man aus 100 T. Silber 132,867 T. Silberchlorid oder 100 T. Silber binden 32,867 T. Chlor und das Atomgewicht des Chlors ergibt sich aus der Gleichung $100:32,867 = 107,88:x$, d. h. es ist $=35,46$. In derselben Weise berechnet sich aus der Zusammensetzung der Silberverbindungen das Atomgewicht des Broms zu 79,92 und das des Jods zu 126,92.

Übersicht über die Halogene.

Ordnet man die vier Halogene nach der Größe ihrer Atomgewichte, so erhält man folgende Reihe: Fluor (A.-G. 19), Chlor (35,46), Brom (79,92), Jod (126,92). In derselben Reihenfolge zeigen manche Eigenschaften dieser Elemente eine Steigerung, andere eine Abschwächung. Das gilt von den Schmelz- und Siedepunkten und von der Intensität der Farbe, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Atomgewicht	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Farbe
Fluor	19	unter -223°	-187°	hellgelb
Chlor	35,46	-102°	-33°	gelbgrün
Brom	79,92	$-7,5^\circ$	$+63^\circ$	braun
Jod	126,92	$+114^\circ$	$+183^\circ$	schwarzviolett.

Die Änderung der chemischen Eigenschaften findet in derselben Reihenfolge statt. Das Fluor besitzt eine so große Neigung, sich mit Wasserstoff zu verbinden, daß es das Wasser sofort zersetzt, das Chlor

wirkt nur langsam und in geringem Maße auf Wasser, verbindet sich aber mit Wasserstoff schon in der Kälte unter der Wirkung des Lichts. Brom verbindet sich mit Wasserstoff erst bei hoher Temperatur, das Jod tritt selbst beim Erhitzen mit Wasserstoff nur teilweise in Reaktion, während umgekehrt der Jodwasserstoff verhältnismäßig leicht wieder zerfällt. Die Affinität der Halogene zum Wasserstoff nimmt also mit zunehmendem Atomgewicht ab. Die Fähigkeit des Fluors, das Wasser unter Bildung von Fluorwasserstoff zu zersetzen, zeigt, daß die Neigung zum Übergang in den Jonenzustand bei ihm am größten ist, ebenso ist sie beim Chlor größer als beim Brom, da Bromide durch Chlor unter Abscheidung von Brom zersetzt werden, und beim Brom größer als beim Jod, da Brom aus Jodiden Jod ausscheidet. Umgekehrt wie gegenüber dem Wasserstoff ist das Verhalten der Halogene gegenüber dem Sauerstoff. Eine Verbindung des Fluors mit Sauerstoff gibt es nicht, die Verbindungen des Sauerstoffs mit Chlor sind unbeständig, und Brom und Jod vermögen das Chlor aus seinen Sauerstoffverbindungen zu verdrängen, am beständigsten sind die Sauerstoffverbindungen des Jods. Auch die Verbindungen der Halogene zeigen eine ähnliche Reihenfolge in der Änderung ihrer Eigenschaften in bezug auf Löslichkeit und spezifisches Gewicht. Silberfluorid ist leicht löslich, Silberchlorid, -bromid und -jodid gelten alle drei als praktisch unlöslich, doch ist von ihnen das Chlorid noch am meisten, das Jodid am wenigsten löslich. Es stehen also die Eigenschaften der Halogene zu ihren Atomgewichten in einer gesetzmäßigen Beziehung, eine Erscheinung, die wir bei andern natürlichen Gruppen von Elementen wiederfinden werden. Abweichend von den drei andern Halogenen verhält sich in mancher Beziehung das Fluor, es unterscheidet sich namentlich durch die Leichtlöslichkeit seines Silbersalzes und die Schwerlöslichkeit seines Calciumsalzes, sowie dadurch, daß die Flußsäure eine viel schwächere Säure ist als die drei andern Halogenwasserstoffsäuren.

Der Dissoziationsgrad der Elektrolyte, Stärke der Säuren und Basen.

Säuren sind nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation Verbindungen, deren wässrige Lösung Wasserstoffjonen enthält, Basen sind Verbindungen, deren Lösung Hydroxyljonen enthält (S. 91 und 92). Der Säurecharakter einer Flüssigkeit ist bedingt durch die Gegenwart von Wasserstoffjonen, der basische Charakter durch die Gegenwart von Hydroxyljonen. Je mehr Wasserstoffjonen in einem bestimmten Volumen einer Lösung vorhanden sind, desto mehr müssen mithin die sauren Eigenschaften hervortreten, die mehr oder weniger stark saure Natur einer Flüssigkeit hängt also von der Konzentration der Wasserstoffjonen ab und ebenso die mehr oder weniger stark ausgeprägte basische oder alkalische Natur von der Konzentration der Hydroxyljonen. Wäre nun jeder Elektrolyt in gelöstem Zustande vollständig in seine Ionen dissoziiert, so würde es genügen, äquivalente Mengen verschiedener Säuren in der gleichen Menge Wasser zu lösen, um Flüssigkeiten zu erhalten, die gleich starke Säuren darstellen. Ein Mol Chlorwasserstoff (ein Mol = soviel Gramm wie das Molekulargewicht angibt, S. 31) beträgt 36,46 g ($H = 1$,

Chlor = 35,46) und enthält 1 g Wasserstoff.¹ Wird also ein Mol Chlorwasserstoff in einem Liter Wasser gelöst, so würde diese Lösung bei vollständiger Dissoziation des Chlorwasserstoffs in Wasserstoffjonen und Chlorjonen 1 g Wasserstoffjonen enthalten. Ein Mol unterchloriger Säure, HClO , d. h. 84,46 g ($\text{H} = 1$, $\text{Cl} = 35,46$, $\text{O} = 16$), enthält ebenfalls 1 g Wasserstoff, eine Lösung, die ein Mol unterchlorige Säure im Liter enthält, sollte also dieselben sauren Eigenschaften besitzen, wie die Lösung des Chlorwasserstoffs. Tatsächlich ist aber die Salzsäure eine viel stärkere Säure als die unterchlorige Säure, es müssen also die Wasserstoffjonen bei ihr in viel größerer Konzentration vorhanden sein. Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, daß die Dissoziation der Elektrolyte in der Regel keine vollständige ist, sondern daß neben den Ionen ein mehr oder weniger großer, zuweilen sehr beträchtlicher Teil der Molekel in undissoziiertem Zustande vorhanden ist. Bei einer Säure ist der undissoziierte Anteil ohne Einfluß auf den Säurecharakter, der ja nur durch die Konzentration der Wasserstoffjonen bedingt wird. Die Stärke einer Säure hängt also von ihrem Dissoziationsgrade ab. So ist die Salzsäure sehr weitgehend dissoziiert, während in der Lösung der unterchlorigen Säure nur ein geringer Bruchteil der Molekeln in Ionen gespalten ist. Ein Maß für den Grad der Dissoziation besitzen wir in der Leitfähigkeit für den elektrischen Strom. Diese hängt mit dem Vorhandensein der Ionen auf das engste zusammen, da sie es sind, die die Leitung des elektrischen Stroms in einer Lösung vermitteln (S. 88). Daraus ergibt sich, daß solche Säuren, die dem Wasser, das in ganz reinem Zustande ein Nichtleiter ist, eine starke Leitfähigkeit erteilen, weitgehend dissoziiert sind, das sind dieselben, die auch in anderer Beziehung eine starke Säurewirkung ausüben, während solche Säuren, die in Lösung nur zu einem geringen Teil der Dissoziation anheimfallen, dem Wasser auch nur eine geringe Leitfähigkeit erteilen können, das sind diejenigen, die wir als schwache Säuren bezeichnen. Ganz dieselben Darlegungen gelten auch für die Basen. Starke Basen, wie Kalilauge und Natronlauge, sind viel bessere Leiter des elektrischen Stroms als schwache, d. h. die Konzentration der Ionen ist bei ihnen eine größere, sie enthalten also im gleichen Volumen eine größere Anzahl OH^- -Ionen als schwache Basen.

Der Dissoziationsgrad, der angibt, ein wie großer Bruchteil der Molekeln eines Elektrolyten in Ionen dissoziiert ist, ist keineswegs für ein und denselben Elektrolyten eine unveränderliche Größe. Es hat sich vielmehr herausgestellt, daß verdünnte Lösung ein verhältnismäßig viel stärkeres Leitvermögen besitzt, als konzentrierte, die Leitfähigkeit nimmt mit der Verdünnung wohl ab, aber bei weitem nicht in dem Maße, wie die Verdünnung fortschreitet. Daraus folgt, daß der Zerfall eines Elektrolyten in seine Ionen mit wachsender Verdünnung zunimmt, daß aber eine konzentrierte Lösung stets noch einen Teil der Molekeln in nicht dissoziiertem Zustande enthält. Man unterscheidet nach dem Dissoziationsgrade starke und schwache Elektrolyte. Starke Elektrolyte nennt man diejenigen, die schon in konzentrierter Lösung mehr als zur Hälfte dissoziiert sind, zu ihnen gehören die meisten Salze und von den bisher besprochenen

¹ Das Atomgewicht des Wasserstoffs beträgt zwar 1,008 (S. 26), aber für alle praktischen Rechnungen wird diese Zahl auf 1 abgerundet.

Säuren die Halogenwasserstoffsäuren, die Chlorsäure und die Überchlorsäure, von den sonstigen bekannteren Säuren noch die Salpetersäure und die Schwefelsäure. Von den Basen gehören zu den starken Elektrolyten Kali- und Natronlauge. Zu den schwachen Elektrolyten gehören von den bisher besprochenen Verbindungen die unterchlorige Säure, die Jodsäure und die Überjodsäure.

Gruppe des Schwefels.

Der Sauerstoff ist nach der Zusammensetzung seiner Wasserstoffverbindung, H_2O , als zweiwertig zu betrachten. Wir kennen noch drei andere Elemente, die entsprechend zusammengesetzte Wasserstoffverbindungen bilden, den Schwefel S, das Selen Se und das Tellur Te, deren Wasserstoffverbindungen durch die Formeln H_2S , H_2Se und H_2Te wiedergegeben werden. Die Übereinstimmung der Eigenschaften zwischen Sauerstoff und den drei andern Elementen ist nur gering, sie beruht im Wesentlichen auf der gleichen Wertigkeit gegen Wasserstoff und gegen Metalle; Schwefel, Selen und Tellur hingegen zeigen eine große Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften, die dazu berechtigt, sie ebenso als eine natürliche Gruppe zu betrachten, wie die Halogene.

Schwefel, S.

Atomgewicht 32,07.

Der Schwefel ist in freiem Zustande in der Natur sehr verbreitet, er kommt namentlich in der Nähe erloschener oder noch tätiger Vulkane in großen Mengen vor. Auch in Verbindungen mit Metallen ist er sehr häufig. Diese natürlich vorkommenden Schwefelmetalle werden Kiese, Glanze oder Blenden genannt. Die wichtigsten sind Eisenkies, FeS_2 , Kupferkies, $CuFeS_2$, Bleiglanz, PbS , Zinkblende, ZnS , Zinnober (Schwefelquecksilber), HgS . Sehr häufig ist auch das Vorkommen der Sulfate, wie die Salze der Schwefelsäure genannt werden. Auch in organischen Verbindungen ist der Schwefel sehr verbreitet, so ist er ein Bestandteil mancher Eiweißkörper und einiger durch ihren durchdringenden Geruch ausgezeichneter ätherischer Öle, wie Senföl, Knoblauchöl, Cochleareaöl. Infolge seines natürlichen Vorkommens in elementarem Zustande ist der Schwefel schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Für Europa kommen hauptsächlich die Schwefellager in Sizilien in Betracht, aber auch in Spanien und Island kommt er in größeren Mengen vor, außerhalb Europas in Nord-Amerika, in Mexiko und Japan. Sein Vorkommen in vulkanischen Gegenden erklärt sich daraus, daß die vulkanischen Gase sowohl Schwefelwasserstoff als Schwefeldioxyd enthalten, die unter Abscheidung von Schwefel aufeinander einwirken: $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$, aber auch die Tätigkeit gewisser Bakterien, namentlich Beggiatoaarten, kann die Bildung von Schwefellagern herbeiführen, indem sie den in faulenden Gewässern aus Gips entstehenden Schwefelwasserstoff aufnehmen und den Schwefel in ihrem Körper aufspeichern.

In Sizilien, wo der Schwefel bergmännisch gewonnen wird, findet er sich eingebettet zwischen verschiedenen Gesteinsarten, namentlich Gips und Mergel, von denen er durch einfaches Ausschmelzen getrennt