

8. Jod.

J = 126.86.

An die Elemente Fluor, Chlor und Brom reiht sich als weiteres Halogen das Jod an, das 1811 von Courtois in einer Soda gefunden wurde, die man aus der Asche von Meeresalgen gewonnen hatte. Das neue Element, dem man wegen der violetten Farbe seines Dampfes alsbald den Namen Jod gab (von ἰωδής, veilchenfarbig) wurde namentlich von Gay-Lussac 1813 genauer untersucht.

Wie das Brom ist auch das Jod ein steter Begleiter des Chlors und tritt ebensowenig wie jene in freiem Zustande auf. Man trifft vielmehr in der Regel Jodide oder Jodate des Natriums, Kaliums, Calciums und Magnesiums, stets zwar nur in geringen Mengen, aber in ausserordentlicher Verbreitung. Auch in manchen Erzen, besonders in Phosphoriten, hat man Jod aufgefunden. Einen Sammler für die leicht löslichen Jodsalze bildet das Meerwasser:

hier begegnet man zwar dem Jodnatrium in kaum nachweisbaren Spuren, es häuft sich jedoch in einer Menge, welche die Gewinnung lohnt, in den Tangen und Algen an, die massenhaft in Küstengebüden an den Strand gespült werden. Der beim vorsichtigen Einäschern dieser Pflanzen verbleibende Salzlückstand wird in Schottland unter dem Namen „Kelp“, in der Normandie

als „Varech“ auf Jod verarbeitet. Eine noch grössere, doch naturgemäss gleichfalls begrenzte Production von Jod liefert seit nahezu 20 Jahren der südamerikanische Natronsalpeter. Er enthält Jod bis zu ca. 0.5 Proc. und dient augenblicklich als hauptsächliches Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieses Körpers. Ausserdem findet sich das Jod in manchen die Resorption von Drüsenanschwellungen u. a. bewirkenden Mineralwassern, besonders in Hall in Oesterreich und in der Adelheidsquelle in Bayern, woraus sich sofort ergibt, dass viele Steinsalzlager jodhaltig sind.

Das Jod lässt sich nach Vorstehendem nur in beschränkten Quantitäten gewinnen, aus Kelp oder Varech isolirt man es, indem man dieselben auslaugt, durch Concentriren und Abkühlen die schwerer löslichen Salze entfernt, die Mutterlauge hierauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich Schwefel abscheidet und Schwefelwasserstoff entweicht, und unter erneutem Zusatz von Schwefelsäure mit Braunstein destillirt (Fig. 54).

Die flaschenförmigen, aneinander gereihten Vorlagen haben eine Länge von ca. 0.8 Meter und besitzen nach unten eine Oeffnung zum Abfluss des mitcondensirten Wassers. Man kann das Jod aus der jodnatriumhaltigen Mutterlauge auch durch Einleiten einer gerade genügen-

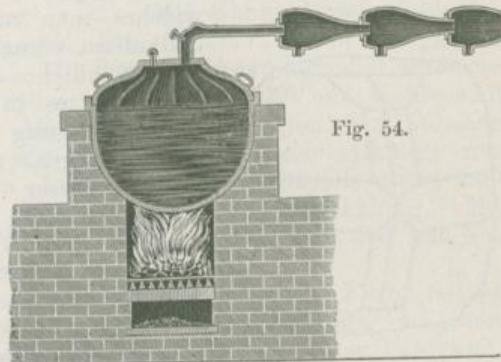
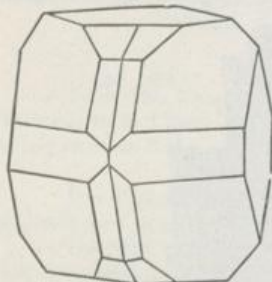


Fig. 54.

den Menge Chlor abscheiden: $2\text{JNa} + \text{Cl}_2 = 2\text{ClNa} + \text{J}_2$, da es aus seinen nicht Sauerstoff enthaltenden Metallverbindungen durch das Chlor verdrängt wird; das ausgeschiedene Jod wird abfiltrirt, getrocknet und sublimirt. Die Sublimation nimmt man in grossen eisernen Retorten vor, welche in geräumige Vorlagen einmünden, in denen das Jod sich krystallinisch absetzt.

Der südamerikanische Salpeter enthält das Jod theils als Jodat, in kleinerer Menge als Jodid. Der in Form von Jodat vorhandene Antheil wird durch Einleiten einer passenden Menge von schwefliger Säure ausgefällt: $2\text{JO}_3\text{H} + 5\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{J}_2 + 5\text{SO}_4\text{H}_2$, aus dem Filtrat durch Einengen und Krystallisiren lassen eine weitere Menge des Salpeters entfernt und das nunmehr vollständig als Jodid vorhandene Jod durch Einleiten von Chlor gleichfalls ausgefällt. Häufig gewinnt man das Jod auch durch Zusatz von schwefliger Säure oder Eisenvitriol und Kupfervitriol als in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Kupferjodür Cu_2J_2 : $2\text{KJ} + 2\text{SO}_4\text{Fe} + 2\text{SO}_4\text{Cu} = \text{Cu}_2\text{J}_2 + (\text{SO}_4)_2\text{Fe}_2 + \text{SO}_4\text{K}_2$, welches man meist mittelst Pottasche auf Jodkalium verarbeitet.

Fig. 55.



Käufliches Jod lässt sich dadurch reinigen, dass man es in eine Jodkaliumlösung bis zu deren Sättigung einträgt und zuerst die Verunreinigungen, und sodann das meiste Jod durch Wasser wieder ausfällt. Man filtrirt, wäscht, trocknet unter einer Glocke über hygroskopischem Calciumnitrat, und destillirt zweimal über etwa 5 Proc. Aetzbaryt, um Feuchtigkeit und Jodwasserstoff ganz zu beseitigen.

Das Jod hat ein grosses Krystallisationsvermögen und ist im festen Zustande überhaupt noch nicht amorph beobachtet worden. Es bildet einen krystallinischen metallglänzenden, schwarzgrauen Körper und aus Alkohol, Eisessig oder Jodwasserstoffsäure erhält man wohlausgebildete rhombische Krystalle (Fig. 55). Das specifische Gewicht des festen Jods ist 4.95 bei 17°. Bei ca. 110° beginnt es zu sublimiren, und im luftleeren Raume sublimirt es rasch, ohne vorher zu schmelzen. Unter gewöhnlichem Druck schmilzt es bei 114° zu einer rothbraunen Flüssigkeit und siedet bei 184°.

Das Jod verflüchtigt sich schon beim Liegen in offenen Gefässen und verwandelt sich beim Erwärmen an der Luft in einen schönen violetten Dampf; wenn der Dampf gesättigt ist, erscheint derselbe schon in dünnen Schichten undurchsichtig und dunkelviolet.

Es besitzt einen schwachen, chlorähnlichen Geruch, wirkt äusserlich ätzend und theils local irritirend, theils auf die Entfernung reizend und selbst paralysirend. Es färbt die Haut intensiv braun. In grösseren Dosen wirkt Jod toxisch.

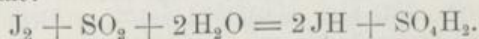
Bis zu einer Temperatur von 600° entspricht die Dampfdichte des Jods genau der Molecularformel J_2 . Bei noch stärkerem Erhitzen dissociirt sich das Jodmolecul nach und nach in isolirte Atome J; dieser Zerfall ist bei 1700° vollständig. Durch den elektrischen Funken wird

das Jod schon bei 214° , und zwar auf die Dauer von mehreren Stunden theilweise dissociirt. Beim Brom bemerkt man in sehr hohen Temperaturen nur eine geringe Abnahme des Moleculargewichts. Das Chlorgas endlich besitzt noch bei 1200° die Moleculargrösse Cl_2 , und scheint sonach noch schwieriger wie das Brom in Atome zu zerfallen. Eine Folge von Dissociation ist wohl auch die Erscheinung, dass belichtetes Chlor, Brom und Jod ungleich reactionsfähiger sind, wie im Dunkeln, z. B. bei der Entzündung des Chlorknallgases (S. 140).

In Wasser löst sich das Jod nur sehr wenig (1 Thl. in ca. 6000 Thln.) und bildet damit kein Hydrat wie Chlor und Brom; weit leichter wird es von den wässrigen Lösungen des Jodwasserstoffs oder Jodkaliums aufgenommen. In Alkohol und Aether ist es leicht mit gelber bis rothbrauner Farbe löslich, ebenso mit rosarother bis violetter Farbe in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Wie Fluor, Chlor und Brom vermag auch das Jod sich mit den meisten Elementen direct zu vereinigen. Mit Wasserstoff verbindet es sich nur in höherer Temperatur (s. u.). Mit Chlor, Brom, Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Wismuth, Bor, Silicium, Zinn, erfolgt zum Theil sehr energische Reaction. Mit Sauerstoff kann man Jod am leichtesten auf indirectem Wege vereinigen, mit Stickstoff und Kohlenstoff sogar nur auf solche Weise. Alle diese Verbindungen sind indessen gegen höhere Temperaturen, wie gegen Wasser oder Alkalien nur wenig beständig. Die meisten Jodmetalle sind gleichfalls direct darstellbar, häufig unter starker Wärme- und Lichtentwicklung. Mit Kalium tritt äusserst heftige Reaction ein, während man Jod mit Natrium unbedenklich zusammenschmelzen kann.

Freies Jod ist leicht zu erkennen an der violetten Farbe seines Dampfes und an der charakteristischen Färbung, die es selbst in Spuren dem Schwefelkohlenstoff oder Chloroform ertheilt, an seiner Fähigkeit, Stärkekleister unter Bildung einer eigenthümlichen Verbindung blau zu färben (eine der empfindlichsten Reactionen). Zur quantitativen Bestimmung löst man Jod in Jodkalium und setzt dazu aus einer Messburette eine starkverdünnte wässrige Lösung von Schwefeldioxyd mit bekanntem Gehalt:



In Wasser unlöslich sind namentlich scharlachrothes Quecksilberjodid, gelbgrünes Quecksilberjodür, gelbes Jodsilber, Jodblei, Thalliumjodür, braunschwarzes Palladiumjodür. Von den Metalljodiden ist auch Jodkalium nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig.

Jodwasserstoff, JH .

Während Chlor- und Bromwasserstoff sich aus den Elementen unter Wärmeentwicklung bilden, bedarf der Jodwasserstoff in Folge der geringen Verwandtschaft seiner Bestandtheile zu seiner Entstehung aus freiem Jod und Wasserstoff der Wärmezufuhr von aussen. Diese beiden Substanzen vereinigen sich daher ($\text{JJ} + \text{HH} = \text{JH} + \text{JH}$), wenn man sie durch eine schwach glühende Röhre leitet, besonders in Gegenwart von Platinschwamm; da aber fertiger Jodwasserstoff entgegengesetzt

seiner vorstehenden Bildungsgleichung, schon bei 180° eine langsame, bei 500° eine (bis zu $\frac{1}{4}$ der Gesamtmenge) rasch fortschreitende theilweise Zersetzung in seine Componenten erleidet, ist auch die Bildung aus denselben auf directem Wege keine ganz vollständige.

Man kann jedoch einen sehr reinen JH gewinnen, wenn man mit dem entstandenen Gase Wasser sättigt; erhitzt man sodann die rauchende wässrige Lösung, so entwickelt sich ein regelmässiger Strom von JH, der durch Ueberleiten über Phosphorpentoxyd getrocknet wird.

Das Jodwasserstoffgas lässt sich nicht aus Jodiden darstellen, also etwa aus Jodkalium und starker Schwefelsäure, da es noch weit leichter als der Bromwasserstoff, sofort auf die SO_4H_2 reducirend einwirkt und Jod abgeschieden wird.

Eine bequeme Bereitungsweise des Jodwasserstoffs beruht dagegen auf der Zersetzung des Phosphortrijodids durch Wasser, wobei nebenher phosphorige Säure entsteht: $\text{PJ}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{JH} + \text{PO}_3\text{H}_3$.

Diese Darstellung lässt sich in einer Operation ausführen und das Phosphortrijodid im Augenblick seiner Entstehung durch Wasser zersetzen, indem man zu 100 Theilen Jod, das man mit 10 Theilen Wasser befeuchtet, einen Brei von 5 Theilen rothen Phosphors mit 10 Theilen Wasser, anfänglich äusserst langsam zufließen lässt, wobei nur ganz zuletzt erwärmt wird. — Man kann auch, was für eine ruhige Gasentwicklung vorzuziehen ist, 1 Theil gelben Phosphor in trockenem Schwefelkohlenstoff lösen, 12 Theile Jod eintragen, nach der sofort unter Selbsterwärmung stattgehabten Bildung von PJ_3 den Schwefelkohlenstoff aus dem Wasserbade abdestilliren und nun aus einem Tropftrichter zu dem, nach dem Erkalten als feste Masse zurückgebliebenen PJ_3 Wasser, oder noch weit besser, bereits gesättigte wässrige Jodwasserstofflösung zufließen lassen (vgl. Fig. 53 auf S. 155). Das Gas entwickelt sich so bei der geringsten Erwärmung in raschem leicht regulirbarem Strome. — Es ist auch vorgeschlagen worden, JH durch Erwärmen von Jod mit organischen Substanzen, z. B. mit Colophonium oder Copaivaöl, welche den Wasserstoff leicht an dasselbe abgeben, zu entwickeln.

Der Jodwasserstoff ist ein farbloses Gas, das an feuchter Luft stark raucht. Da es sich in Wasser äusserst leicht löst und auch das Quecksilber angreift, fängt man es am besten in trockenen Flaschen durch Luftverdrängung auf, indem man es durch Glasröhren bis auf den Boden führt. In Folge des hohen Atomgewichts des Jods hat das Gas das specifische Gewicht 4.4 und wiegt mithin ein Liter desselben 5.7 Gramm. Bei 0° verdichtet es sich durch den Druck von 4 Atmosphären, bei -17.8° durch 2 Atmosphären zu einer Flüssigkeit, welche nach Faraday bei -55° eisartig erstarrt. Trocken es Jodwasserstoffgas bleibt bei Lichtabschluss völlig unverändert; Sonnenlicht bewirkt einen nur langsam fortschreitenden, durch Joddämpfe kenntlichen Zerfall in Jod und Wasserstoff, der indessen zuletzt vollständig ist. Rascher noch erfolgt diese Spaltung in der Wärme von 180° an (s. o.). Durch Zusatz von rauchender Salpetersäure wird Jodwasserstoff unter Feuererscheinung zersetzt; ebenso nach der Mischung mit ($\frac{1}{4}$ Vol.) Sauerstoffgas durch Entzündung; die Gefässe sind beidemale von violetten Joddämpfen erfüllt. Chlor und Brom wirken gleichfalls energisch zerlegend, indem sie das Jod aus seiner Verbindung mit Wasserstoff verdrängen.

In Wasser ist das Gas ausserordentlich leicht und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung löslich. Durch Sättigen des Wassers bei 0° resultirt eine stark rauchende Säure, welche das specifische Gewicht

1.99—2.00 hat. Beim Erwärmen auf etwas erhöhte Temperatur entwickelt diese wässrige Säure unter gewöhnlichem Druck reichlich das gelöste Gas und geht in eine bei 127° nahezu constant siedende Säure über: das Destillat hat das spezifische Gewicht 1.7 und enthält etwa 57.5 Proc. JH ($\text{JH} + 5\text{H}_2\text{O}$).

Eine verdünntere Jodwasserstofflösung lässt sich leicht herstellen, indem man Schwefelwasserstoff in Wasser leitet, in welchem Jod aufgeschlämmt ist: $\text{J}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{JH} + \text{S}$. Hat diese wässrige Säure das spec. Gewicht 1.56 erreicht, dann wirkt H_2S nicht mehr auf Jod ein. Erhitzt man eine solche wässrige Lösung, deren Gehalt 57 Proc. noch nicht erreicht, zum Sieden, so entweicht zuerst hauptsächlich Wasser, bis die genannte Concentration erreicht ist und hierauf destillirt bei 127° wieder eine Säure vom spezifischen Gewicht 1.7. Die frisch gesättigte wässrige Lösung ist farblos, bräunt sich an der Luft jedoch durch Jodabscheidung in Folge von Oxydation, rasch am Lichte und selbst im Dunkeln nach kurzer Zeit. Die Leichtigkeit, mit welcher besonders concentrirte Jodwasserstofflösung ihren Wasserstoff an alle oxydirend wirkenden Substanzen, auch an Chlor oder Brom, abgibt, macht dieselbe zu einem der energischsten Reductionsmittel.

Trockenes Jod und trockenes Schwefelwasserstoffgas üben keine Einwirkung auf einander aus, da eine solche mit einer ganz bedeutenden Wärmeabsorption verbunden sein würde. Derartige Reactionen (endothermische) sind aber nicht von selbst möglich, ohne Zuführung der nöthigen Wärmemenge durch eine Hilfsenergie (s. o. S. 115). Eine solche wird nun im vorgenannten Falle bei Gegenwart von Wasser, in Form der Auflösungswärme des sich bildenden Jodwasserstoffs — welche sehr bedeutend ist — in den chemischen Process eingeschaltet: dieser wird nun zu einem mit Wärmeentwicklung verlaufenden (exothermischen) und kann sich deshalb glatt vollziehen.

Der Jodwasserstoff JH ist eine einbasische Säure und bildet Jodide, die mit den Chloriden und Bromiden grosse Aehnlichkeit haben. Beim Jod sind die namhaftesten unlöslichen Jodide angeführt. Aus den Jodiden, besonders den löslichen, wird das Jod leicht durch Chlor, Brom oder salpetrige Säure in Freiheit gesetzt und kann dann selbst bei Anwesenheit von Spuren, durch Schütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff sowie auch vermittelst der Jodstärkereaction leicht sichtbar gemacht werden. Will man den Jodwasserstoff (oder Jod, nachdem man es in solchen umgewandelt hat) gewichtsanalytisch bestimmen, so fällt man in salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat gelbes Jodsilber JAg .

Oxyde und Oxysäuren des Jods.

Wie beim Chlor und Brom, macht man auch für die Verbindungen des Jods mit Sauerstoff die Beobachtung, dass ihre Beständigkeit mit zunehmendem Sauerstoffgehalt wächst und die unteren leicht in die oberen übergehen. Eine zweite für das chemische Verhalten der Halogene bedeutsame Erscheinung ist die, dass ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff mit steigendem Atomgewicht wächst, somit für das Jod am grössten ist, während man für das Fluor überhaupt noch keine Sauer-

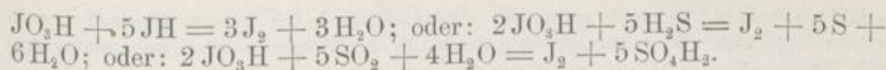
stoffverbindungen kennt. Auch das Jod lässt sich nicht direct mit dem Sauerstoff, sondern nur mit dessen allotropischer Modification, dem Ozon verbinden; es verdrängt jedoch die übrigen Halogene unter geeigneten Bedingungen aus ihren höheren Oxysäuren, — indem es an ihre Stelle tritt — während es umgekehrt von diesen aus seinen sauerstofffreien Metallverbindungen, den Jodiden ausgetrieben wird. Als gut charakterisirte Oxydationsstufen des Jods und Jodwasserstoffs kennt man das Jodpentoxyd J_2O_5 , sowie die Jodsäure JO_3H und ein Hydrat der Ueberjodsäure JO_4H . Alkalijodate und Perjodate sind namentlich im Chilisalpeter gefunden worden.

Jodpentoxyd, Jodsäureanhydrid, J_2O_5 .

Lässt sich aus Ozon und Jod, und somit auch bei Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung auf ein Gemenge von Jod und Sauerstoff erhalten. Am einfachsten gewinnt man es durch längeres Erhitzen von Jodsäure auf 180° : $2JO_3H = J_2O_5 + H_2O$. Das Jodsäureanhydrid bildet ein weisses krystallinisches Pulver vom specifischen Gew. 4.8. Es schmilzt bei 300° unter gleichzeitigem Zerfall in seine Bestandtheile. Manche Substanzen werden von ihm schon in der Kälte energisch oxydirt. Wasser nimmt das Jodpentoxyd leicht unter Rückbildung von Jodsäure auf.

Jodsäure, JO_3H oder $J_2O_5H_2$.

Trägt man Jod in Kalilauge ein, so bildet sich für kurze Zeit eine gelbliche Lösung von bleichenden Eigenschaften, welche ihrem Verhalten nach den Hypochloriten vollkommen gleicht. Nach einiger Zeit, beim Aufkochen sofort, enthält die Lösung indessen nur noch Kaliumjodid neben schwer löslichem Kaliumjodat, die sonach in derselben Weise wie die entsprechenden Chlorverbindungen entstanden sind. Versetzt man eine derartige Lösung mit Schwefelsäure, dann zersetzen sich JO_3H und $5JH$, wieder glatt zu Wasser und Jod. Aus Jodaten lässt sich die Jodsäure durch eine stärkere Säure in Freiheit setzen. Von theoretischem Interesse ist die Bildung von jodsaurem Kali, wenn man eine Lösung von chlorsaurem Kali mit Jod bis zur reichlichen Chlorentwicklung erwärmt; hier wird das Chlor durch das Jod aus seiner Sauerstoffverbindung ausgetrieben. Einfacher ist es jedoch, die Jodsäure direct aus Jod mit Hilfe irgend eines Oxydationsmittels darzustellen. Hierzu digerirt man das fein gepulverte Jod unter Rückfluss in einer Retorte mit dem zehnfachen Gewichte rauchender Salpetersäure, bis es sich vollständig gelöst hat: $3J_2 + 10NO_3H = 6JO_3H + 10NO + 2H_2O$; oder man oxydirt im etwa zwanzigfachen Gewichte Wasser suspendirtes Jod durch Einleiten von Chlor: $J_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2JO_3H + 10ClH$, und entfernt die Salzsäure durch überschüssiges Silberoxyd als $AgCl$. Man erhält die Jodsäure, wenn man ihre Lösung bei $50-60^\circ$ eindampft, in farblosen, glänzenden rhombischen Tafeln oder Säulen, die in Wasser leicht löslich sind. Ihr specifisches Gewicht ist 4.63 bei 0° . Durch die verschiedensten Reductionsmittel wird diese Verbindung, die ihren Sauerstoff leicht abgibt, unter Ausscheidung von Jod zersetzt:



Im Gegensatz zu Chlor- und Bromsäure gibt die Jodsäure nur schwer- oder unlösliche neutrale Salze, und ausserdem kennt man noch eine Reihe von sauren Jodaten. Ferner geht die Jodsäure durch blosses Erwärmen in's Anhydrid über, was bei den erstgenannten Säuren nicht der Fall ist. Aus diesen und anderen Gründen muss man die Formel der Jodsäure = $\text{J}_2\text{O}_6\text{H}_2$ schreiben und dieselbe als eine zweibasische Säure mit 2 durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatomen auffassen.

Ueberjodsäure, JO_4H oder JO_6H_5 .

Die normale Ueberjodsäure JO_4H ist nicht bekannt, sondern nur ihr fünfbasisches Hydrat $\text{JO}_6\text{H}_5 = \text{JO}_4\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$. Es bildet sich bei der Einwirkung von Jod auf die wässrige Lösung der Ueberchlorsäure. Zur Darstellung der Ueberjodsäure oxydirt man eine alkalische Lösung von Natriumjodat mit Chlor, führt das ausgeschiedene schwerlösliche saure Natronsalz $\text{JO}_6\text{H}_3\text{Na}_2$ mit Silbernitrat in das entsprechend zusammengesetzte Silbersalz über und dampft dessen Lösung mit Salpetersäure ein, worauf sich das Silbersalz der normalen Ueberjodsäure, JO_4Ag , in orangefarbenen Krystallen absetzt. Dieses Salz kann man mit Brom zerlegen oder auch mit viel Wasser behandeln, welches die Hälfte der Ueberjodsäure JO_6H_5 aufnimmt, während zugleich wieder saures Silbersalz entsteht: $2\text{JO}_4\text{Ag} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{JO}_6\text{H}_5 + \text{JO}_6\text{Ag}_2\text{H}_3$. Die beim Verdunsten der wässrigen Lösung ausgeschiedene Ueberjodsäure krystallisirt als Hydrat von der Formel JO_6H_5 oder $\text{JVII}(\text{OH})_5$. Das an der Luft zerfliessliche Hydrat schmilzt bei 133° , indem es schon wieder in Jodsäure, Wasser und Sauerstoff zerfällt.

Die Ueberjodsäure gibt mehrere Reihen von Salzen, die theilweise ziemlich complicirte Zusammensetzung haben; der normalen Ueberjodsäure $\text{JVII}(\text{OH})_5$, die in freiem Zustande nicht bekannt ist, entsprechen die normalen Perjodate wie JO_4Ag ; eine zweite Reihe von Salzen bezieht sich auf ein gleichfalls unbekanntes Hydrat $\text{JVII}(\text{OH})_8$, wie JO_6Ag_3 und $(\text{JO}_6)_2\text{Pb}_3$; und das gut krystallisirende Hydrat $\text{JVII}(\text{OH})_5$ erscheint sogar als fünfbasische Säure, da alle 5 Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt werden können, wie in dem Silbersalz JO_6Ag_5 ; das dem siebenwerthigen Jodatome entsprechende höchste Hydrat $\text{JVII}(\text{OH})_7$ ist bis jetzt weder in freiem Zustande, noch in Form von Salzen bekannt, existirt indessen vermuthlich in wässriger Lösung. Theoretisch leiten sich von ihm die vorstehenden Hydrate durch Wasseraustritt in ganz derselben Weise ab, wie die Hydrate der Ueberchlorsäure von einem gleichfalls noch nicht bekannten Hydrate $\text{Cl}(\text{OH})_7$ (vgl. S. 149). Das chemische Verhalten der Ueberjodsäure gleicht sehr dem der Jodsäure, indessen ist die erstere gegen SO_3 beständig; die Perjodate von der Formel JO_4M zersetzen sich in der Wärme oft mit grösster Energie, die Alkali- und Erdalkalisalze vom Typus JO_6M_3 sind jedoch feuerbeständig und bilden sich häufig sogar beim Glühen von Jodaten: $5(\text{JO}_3)_2\text{Ba} = (\text{JO}_6)_2\text{Ba}_5 + 4\text{J}_2 + 9\text{O}_2$. Aus dem auf diese oder ähnliche Weise gewonnenen Barytsalze kann durch SO_4H_2 die freie Säure ebenfalls isolirt werden.

Jodpentafluorid, JF_5 . Bildet sich bei der Einwirkung von Jod auf Fluorsilber als farblose, unzersetzbar flüchtige, an der Luft starke Nebel erzeugende Flüssigkeit. Es ätzt Glas und zerfällt mit Wasser in Fluorwasserstoff und Jodsäure ($\text{JF}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{HF} + \text{JO}_3\text{H}$).

Jodmonochlorid, JCl . Entsteht beim Ueberleiten von Chlor über Jod bis die theoretische Gewichtszunahme stattgefunden hat und wird zur Reinigung destillirt. Man

erhält eine bei 101.5° siedende rothbraune Flüssigkeit, die in der Kälte zu grossen hyacinth-rothen Krystallen vom Schmp. 24.7° erstarrt. In der Wärme ziemlich unbeständig und mit Wasser sofort zerfallend, in Salzsäure dagegen unzersetzt löslich.

Jodtrichlorid, JCl_3 . Bei fortgesetztem Behandeln des Monochlorids mit getrocknetem Chlorgas bei wenig erhöhter Temperatur erhält man das im Chlorstrom flüchtige und in die kälteren Theile des Gefässes sublimirende Dreifachchlorjod oder Jodtrichlorid, JCl_3 in gelben Nadeln oder rhombischen Tafeln. Es dissociirt unter Schmelzung an der Luft schon bei 25° , in einem Chlorstrom unter gewöhnlichem Druck erst oberhalb 65° ($\text{JCl}_3 + \text{JCl} + \text{Cl}_2$). Die Substanz findet als Chlorüberträger bei der Chlorirung organischer Substanzen Verwendung. In wenig Wasser ist sie theilweise unzersetzt löslich; mit viel Wasser zerfällt sie.

Jodmonobromid, JBr . Beim Mischen von abgewogenen Mengen der Bestandtheile sich unter geringer Erwärmung bildend. Harte, jodähnliche Masse vom Schmelzpunkt 36° , theilweise unzersetzt in rothen Krystallen sublimirbar. — Eine bromreichere Jodverbindung hat sich bisher nicht gewinnen lassen.

Jodstickstoff.

Je nach den Bedingungen entstehen bei der Wechselwirkung von Jod und Ammoniak schwarze explosive Substanzen von veränderlicher Zusammensetzung, anscheinend besonders die zwei Verbindungen NJ_2H und NJ_3 . Uebergiesst man fein zertheiltes Jod mit nicht allzu concentrirtem Ammoniak ohne abzukühlen, so bildet sich der Körper $\text{NJ}_3 + \text{NJ}_2\text{H}$, welcher durch längere Einwirkung von Wasser in NJ_2H übergeht; behandelt man dagegen das Jod bei 0° wiederholt mit der stärksten Ammoniaklösung, so erhält man NJ_3 . Ein Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$ scheidet sich ab, wenn man Lösungen von Jod und Ammoniak in absolutem Alkohol mit einander mischt. Der feuchte Jodstickstoff wird, um seine Unbeständigkeit zu zeigen, auf kleinen Filtern abfiltrirt und diese auf ein Brett gelegt; nach dem Trocknen explodirt er schon durch die geringste Berührung. Auch feuchter Jodstickstoff wird durch das Sonnenlicht zum Explodiren gebracht.

Jodkohlenstoff, CJ_4 , bildet dunkelrothe Octaeder von specif. Gew. 4.3. — Jodoform, CHJ_3 , krystallisirt in gelben Täfelchen von charakteristischem Geruch. Schmp. 119° .

Allgemeine Bemerkungen über die Halogene.

	Atomgewicht	Spec. Gewicht	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Färbung
Fluor	19.1	—	—	ca. — 185°	schwachgelbgrün
Chlor	35.45	1.33 (flüssig)	— 102°	— 33.6°	gelbgrün
Brom	79.96	3.187 (fl. bei 0°)	— 7.3°	+ 63°	rothbraun
Jod	126.86	4.95	+ 114.5°	+ 184°	schwarzviolett

Die Elemente dieser Gruppe, sämmtlich elektronegativ und hervorragende Säure- und Salzbildner, stimmen unter einander zwar in mancher Beziehung ganz überein, weisen aber andererseits mit steigendem Atomgewicht eine schrittweise erfolgende Aenderung ihres Verhaltens in physikalischer und chemischer Hinsicht auf.

Wie man aus der Tabelle sieht, bedeutet die Erhöhung des Atomgewichts einen stärkeren Condensationszustand der Materie, welcher in dem zugleich wachsenden specifischen Gewichte und der abnehmenden Flüchtigkeit gleichfalls zum Ausdruck kommt. Aus den Differenzen zwischen Schmelz- und Siedepunkten ergibt sich, dass die drei Elemente Chlor, Brom und Jod, unter gewöhnlichem Druck ein ungefähr gleich grosses Temperaturintervall — nämlich ca. 70° — im flüssigen Aggregatzustand verbleiben.

Das gasförmige Fluor ist unter allen bekannten Substanzen die elektronegativste, und konnte in Folge seiner ausserordentlich grossen Verwandtschaft zu den meisten anderen Körpern lange Zeit nicht in freiem Zustande dargestellt werden; mit zunehmendem Atomgewichte vermindern sich die aggressiven Eigenschaften der Halogene jedoch sehr bedeutend, so dass man das Jod aus seinen Verbindungen mit grösster Leichtigkeit abzuscheiden vermag. Hieraus erklärt es sich auch, dass jedes einzelne Element dieser Gruppe durch die niederen Glieder aus seinen Wasserstoff- und den meisten Metallverbindungen ausgetrieben wird: im Allgemeinen wird das Jod durch Chlor oder Brom, das Brom dagegen durch Chlor verdrängt und dieses letztere endlich muss, wie auch die übrigen, dem Fluor weichen.

Umgekehrt hat das Jod, welches im periodischen System dem Sauerstoff am fernsten steht, zu diesem die grösste Verwandtschaft, während das Fluor, im System der Nachbar des Sauerstoffs, sich mit letzterem weder auf directem, noch auf indirectem Wege hat verbinden lassen; in der Mitte stehen Chlor und Brom. Das Jod vertreibt demgemäss auch die beiden anderen Halogene, Chlor und Brom, aus ihren Oxyden und Oxyssäuren.

Was die Vereinigungen der Halogenatome unter einander anbelangt, so verbinden sich gleichartige Atome zu nur je zweien. Nie hat man für die freien Elemente grössere Moleküle als diejenigen Fl_2 , Cl_2 , Br_2 und J_2 beobachtet, und auch diese, besonders das Jod, zerfallen unter geeigneten Bedingungen, wie angegeben, in einzelne Atome. Dagegen verbinden sich die von einander verschiedenen Atome der Gruppe mit einander um so leichter, je weiter sie im Systeme von einander entfernt sind: man hat für das Jod ein Pentafluorid JFl_5 , mit Chlor nur JCl_3 und JCl , und mit dem nahestehenden Brom sogar nur ein Jodmonobromid, JBr ; auch die Atome der benachbarten Elemente Chlor und Brom geben nur eine Verbindung BrCl .

Gegen den Wasserstoff und manche basenbildenden Elemente sind die Halogenatome einwerthig; die Existenz zahlreicher anderer Verbindungen, insbesondere der Oxyde und Oxyssäuren, lässt sich dagegen am ungezwungensten durch die Annahme erklären, dass die Halogenatome auch 3-, 5- und 7-werthig auftreten. Es ist dies u. a. der Fall im Jodpentafluorid JFl_5 ; für die Hydrate der Ueberjodsäure, die sämtlich als Anhydridformen des noch nicht isolirten Hydrats J(OH) , — d. h. aus diesem durch Wasserabspaltung entstanden — gedacht werden müssen u. s. f.

Als Glied der ersten Periode nimmt das besonders elektronegative Fluor den anderen Halogenen gegenüber eine Einzelstellung ein; die

nähere Zusammengehörigkeit von Chlor, Brom und Jod tritt auch in deren stets gemeinschaftlichem Vorkommen in der Natur deutlich zu Tage. Dabei erscheint jedoch das Chlor stets in weitaus der grössten Menge, das Jod in der geringsten.

Aehnliche Unterschiede wie die freien Halogene zeigen auch manche Verbindungen derselben, beispielsweise diejenigen mit Wasserstoff. Am beständigsten und chemisch wirksamsten erscheint der Fluorwasserstoff; nur durch äussere Energiezufuhr direct aus seinen Elementen darstellbar und sehr unbeständig ist der Jodwasserstoff. Während das Wasser mit grosser Energie durch Fluor zerlegt wird, wirkt Jod auf Wasser nicht ein.

Gruppe VIb. Sauerstoffgruppe.

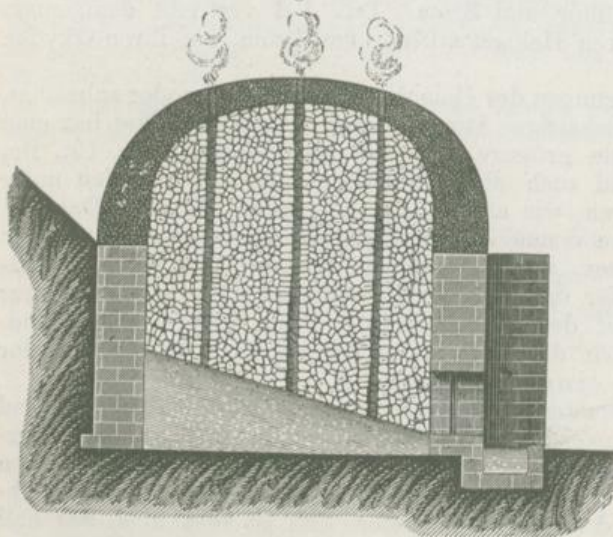
(Der Sauerstoff, das Anfangsglied der Gruppe, wurde S. 10 ff. abgehandelt. An ihn schliessen sich Schwefel, Selen und Tellur an.)

9. Schwefel.

$$S = 32.06.$$

Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt, da er sich in reichlichster Menge in der Umgebung thätiger wie auch erloschener Vulcane vorfindet; besonders ist dieses der Fall in Sicilien, ferner in

Fig. 56.



Spanien, im Kaukasus, in Aegypten, Polen, Kroatien, Schlesien u. s. f. In solchen Fällen kann das Element sich abgeschieden haben durch Zersetzung von Schwefelwasserstoff vermittelst schwefliger Säure, von Sulfiden bei sehr hoher Temperatur oder durch die Reduction von Sulfaten. Der so vorkommende freie Schwefel ist gewöhnlich mit Kalkstein, Gyps oder Mergel verunreinigt.

Noch verbreiteter sind seine Verbindungen mit Metallen; die wichtigeren Schwefelmetalle oder Sulfide sind: Eisenkies, FeS_2 ; Kupferkies, $Fe_2S_4Cu_2$, Bleiglanz, PbS ; Zinkblende, ZnS ; Zinnober, HgS ; Antimonglanz, Sb_2S_3 ; unter den schwefelsauren Salzen oder Sulfaten verdienen besondere Erwähnung: Gyps, $SO_4Ca + H_2O$;