

salz hat sich abgeschieden, während löslichere, aber nicht so häufig vorkommende Verbindungen sich in der Mutterlauge anreicherten und in den Ablagerungen finden, deren Bildung zuletzt vor sich ging. Diese Ablagerungen werden zur Gewinnung des Broms verarbeitet. Das Tote Meer ist ein Salzsee, in dem die Verdunstung schon zur Kristallisierung eines großen Teiles des Chlornatriums geführt hat, daher ist die Konzentration der Bromverbindungen sehr hoch.

Man scheidet das Brom aus der Mutterlauge der Salinen ab, indem man Chlor darauf einwirken läßt. Die Mutterlauge fallen kaskadenförmig in einem Turm A (Fig. 22) hinab, der innen mit Silikaten ausgekleidet ist, und werden in einem Behälter B aufgesammelt. Chlor wird in D entwickelt und zugleich mit Wasserdämpfen zugeleitet; es tritt in den Behälter B, geht durch den Turm A hindurch und entweicht bei a<sup>1</sup>). Das in Dampfform durch den Wasserdampf mitgeführte Brom entweicht durch Rohr o, wird in p kondensiert und in q aufgefangen. Eine mit Eisendrehspänen gefüllte Röhre C hält die nicht kondensierten Bromdämpfe zurück.



125. Brom ist eine stahlglänzende rote Flüssigkeit von hoher Dichte (3,187 bei 0°), die schon bei gewöhnlicher Temperatur dichte rote Dämpfe abgibt. Es siedet bei 63° und erstarrt bei — 7°. Es ätzt noch heftiger als Chlor; auf der Haut verursacht es tiefe Brandwunden.

In Wasser ist es wenig löslich (3,5%) und kann damit wie das Chlor eine Additionsverbindung bilden  $\text{Br}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , die unter 0° beständig ist. In Chloroform ist es in jedem Verhältnis löslich.

Brom gleicht vollständig dem Chlor, ist nur etwas weniger reaktionsfähig, daher werden auch die Metallverbindungen des Broms durch Chlor zersetzt. Brom zersetzt das Wasser in Gegenwart eines reduzierenden Körpers. Ebenso wie das Chlor wirkt es also als ein indirektes Oxydationsmittel. Bei Weißglut zerfällt das Brommolekül in einzelne Atome; der Dissoziationsgrad erreicht bei 1500° 40%.

Brom wurde 1826 von Balard in Meersalzmutterlauge entdeckt.

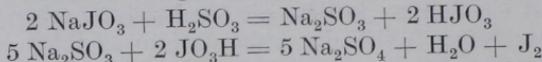
### Jod J<sub>2</sub>.

Atomgewicht 125,89. Molekulargewicht 251,78.

126. Jod ist ein weitverbreitetes Element, kommt aber immer nur in geringen Mengen vor. Organismen des Meeres sammeln in Form von organischen Verbindungen das im Meerwasser enthaltene Jod an; einzelne sind besonders reich an Jod. Erwähnt seien gewisse Schwämme, die bis zu 10% ihres Gewichtes an Jod in Form von Jodospongin aufspeichern können. Varech (Fukusarten, Algen) absorbiert auch das Jod des Meeres, und aus der Asche kann man das Element abscheiden. Ebenso findet man Jod im Organismus von Landtieren, besonders viel in gewissen Drüsen. Die Schilddrüse scheidet eine Verbindung ab, das Thyrojodin, das 9% Jod enthält.

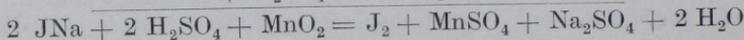
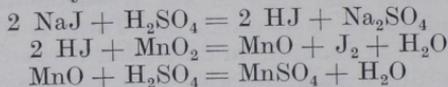
<sup>1</sup>) Ein großer Überschuß von Chlor muß vermieden werden, da er das Brom in Chlorbrom verwandelt.

Die Hauptquelle des Jods bildet gegenwärtig der Chilialpeter, der kleine Mengen von Natriumjodat  $\text{NaJO}_3$  enthält. Das Jod wird aus den von der Kristallisation des Salpeters herstammenden Mutterlaugen abgetrennt durch Einwirkung von Natriumsulfit und schwefliger Säure:



Jod fällt aus, wird abfiltriert, gewaschen und durch Destillation gereinigt.

Aus dem Varech wird das Jod nach dem Erhitzen der Pflanzen in geschlossenen Gefäßen abgetrennt. Die Asche enthält Jodnatrium, das durch Mangandioxyd und Schwefelsäure zersetzt wird:



Man reinigt wieder durch Destillation. Man destilliert aus den Retorten A, Jod verflüchtigt sich, und der Dampf verdichtet sich zu großen Kristallen in den Gefäßen D (Fig. 23).

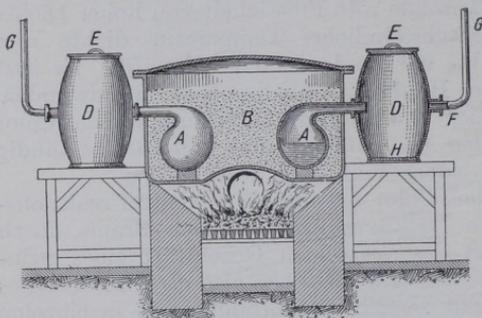


Fig. 23.

127. Jod ist ein fester Körper aus schönen glänzend-schwarzen Blättchen bestehend, die Metallglanz besitzen. Seine Dichte ist 4,95. Es schmilzt bei  $114^\circ$  und siedet bei  $184^\circ$ ; aber schon gegen  $100^\circ$  beginnt es zu sublimieren und ist auch bereits bei gewöhnlicher Temperatur merklich flüchtig. Sein Dampf besitzt

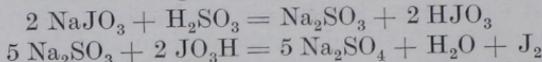
eine prachtvolle violette Färbung. In reinem Wasser ist es nur wenig löslich (1 : 7000) und bildet nicht wie Chlor und Brom ein Hydrat. Viel löslicher ist es in einer Auflösung von Jodkalium, reichlich löst es sich in Alkohol (Jodtinktur), Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Diesen beiden letzten Lösungsmitteln verleiht es eine prachtvolle Purpurfärbung.

Die kleinsten Spuren freien Jodes geben mit einer Stärkelösung eine außerordentlich starke Blaufärbung, die aber nicht mit den Jodverbindungen entsteht. Also ist Stärke ein ausgezeichnetes Nachweismittel für freies Jod (vgl. Ozon). In der Wärme verschwindet diese Farbe, um in der Kälte wieder zum Vorschein zu kommen.

Der Joddampf dissoziiert noch leichter als Chlor- oder Bromdampf. Der Zerfall in die Atome wird bei  $690^\circ$  merkbar, bei  $1500^\circ$  ist er vollständig; die Gasdichte fällt auf die Hälfte des Wertes bei gewöhnlicher Temperatur (8,82), wodurch nachgewiesen wird, daß alle Moleküle in zwei Atome gespalten sind.

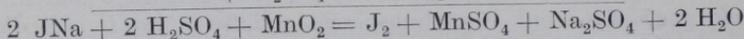
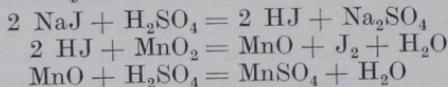
Das Jod ist ein dem Brom und Chlor sehr ähnliches Element, obgleich weniger reaktionsfähig. Die Jodmetallverbindungen werden

Die Hauptquelle des Jods bildet gegenwärtig der Chilialpeter, der kleine Mengen von Natriumjodat  $\text{NaJO}_3$  enthält. Das Jod wird aus den von der Kristallisation des Salpeters herstammenden Mutterlaugen abgetrennt durch Einwirkung von Natriumsulfit und schwefliger Säure:



Jod fällt aus, wird abfiltriert, gewaschen und durch Destillation gereinigt.

Aus dem Varech wird das Jod nach dem Erhitzen der Pflanzen in geschlossenen Gefäßen abgetrennt. Die Asche enthält Jodnatrium, das durch Mangandioxyd und Schwefelsäure zersetzt wird:



Man reinigt wieder durch Destillation. Man destilliert aus den Retorten A, Jod verflüchtigt sich, und der Dampf verdichtet sich zu großen Kristallen in den Gefäßen D (Fig. 23).

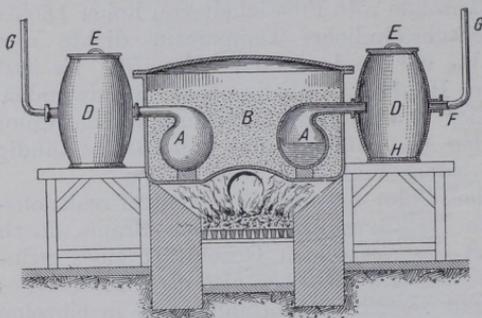


Fig. 23.

127. Jod ist ein fester Körper aus schönen glänzend-schwarzen Blättchen bestehend, die Metallglanz besitzen. Seine Dichte ist 4,95. Es schmilzt bei  $114^\circ$  und siedet bei  $184^\circ$ ; aber schon gegen  $100^\circ$  beginnt es zu sublimieren und ist auch bereits bei gewöhnlicher Temperatur merklich flüchtig. Sein Dampf besitzt

eine prachtvolle violette Färbung. In reinem Wasser ist es nur wenig löslich (1 : 7000) und bildet nicht wie Chlor und Brom ein Hydrat. Viel löslicher ist es in einer Auflösung von Jodkalium, reichlich löst es sich in Alkohol (Jodtinktur), Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Diesen beiden letzten Lösungsmitteln verleiht es eine prachtvolle Purpurfärbung.

Die kleinsten Spuren freien Jodes geben mit einer Stärkelösung eine außerordentlich starke Blaufärbung, die aber nicht mit den Jodverbindungen entsteht. Also ist Stärke ein ausgezeichnetes Nachweismittel für freies Jod (vgl. Ozon). In der Wärme verschwindet diese Farbe, um in der Kälte wieder zum Vorschein zu kommen.

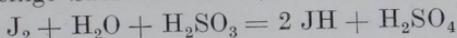
Der Joddampf dissoziiert noch leichter als Chlor- oder Bromdampf. Der Zerfall in die Atome wird bei  $690^\circ$  merkbar, bei  $1500^\circ$  ist er vollständig; die Gasdichte fällt auf die Hälfte des Wertes bei gewöhnlicher Temperatur (8,82), wodurch nachgewiesen wird, daß alle Moleküle in zwei Atome gespalten sind.

Das Jod ist ein dem Brom und Chlor sehr ähnliches Element, obgleich weniger reaktionsfähig. Die Jodmetallverbindungen werden

leichter zersetzt als die Brom- und Chlormetallverbindungen. Jod vereinigt sich nur schwierig mit Wasserstoff, und Jodwasserstoffsäure zerfällt leicht in der Wärme. Daher wird Jod aus seinen Verbindungen mit Metallen auch durch die anderen Halogene verdrängt. Eine große Zahl von Jodverbindungen verwandeln sich, an der Luft erhitzt, in Oxyde unter Freiwerden von Jod.

Jod ist wie seine Stammverwandten ein indirektes Oxydationsmittel.

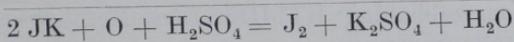
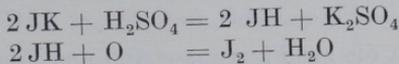
128. Jodometrie. Da Jod sich leicht abwägen läßt und in kleinsten Spuren erkannt werden kann, eignet es sich sehr gut zur Herstellung titrierter oxydierender Lösungen, die zur Bestimmung reduzierender Körper geeignet sind. Läßt man beispielsweise Jod in Gegenwart von Wasser auf schweflige Säure einwirken, so wird sie oxydiert.



Aus dieser Gleichung ersieht man, daß 81 g schwefliger Säure durch ein Grammolekül Jods oxydiert werden. Um die Bestimmung der schwefligen Säure auszuführen, fügt man der zu titrierenden Flüssigkeit etwas Stärkekleister zu, dann läßt man allmählich titrierte Jodlösung zufließen. Solange die schweflige Säure noch nicht völlig oxydiert ist, wird Jod in Jodwasserstoffsäure umgewandelt und kann nicht auf die Stärke einwirken. In dem Augenblick, wo die Oxydation vollendet ist, färbt die geringste im Überschuß zugefügte Spur von Jod, die nun nicht mehr gebunden wird, den Stärkekleister blau.

Kennt man die Menge der verwendeten Jodlösung, so gestattet ein einfacher Ansatz die Bestimmung der Menge der schwefligen Säure. Da Jod in Wasser nicht löslich genug ist, so bereitet man die titrierte Flüssigkeit, indem man Jod in Jodkalium auflöst, das an der Oxydation nicht teilnimmt.

Man kann demnach mit Hilfe einer Jodlösung eine reduzierende Lösung titrieren. Diese kann also ihrerseits dazu dienen, oxydierende Stoffe zu bestimmen. Oxydationsmittel besitzen die Fähigkeit, aus Jodverbindungen Jod in Freiheit zu setzen, wenn eine Säure zugegen ist.



Man setzt dem Oxydationsmittel eine genügende Menge Jodkalium und eine Säure zu, dann ein wenig Stärkekleister und kann alsdann das in Freiheit gesetzte Jod durch eine titrierte Lösung eines reduzierenden Körpers bestimmen. Ein Grammolekül Jod entspricht einem Gramm-Atom Sauerstoff.

Eine oxydierende Normallösung ist eine solche, die 1 g Wasserstoff zu oxydieren vermag, die also 8 g (7,93) Sauerstoff im Liter liefert; eine Normaljodlösung enthält 126 g Jod im Liter. Als reduzierende Lösung benutzt man eine titrierte Auflösung von Natriumhyposulfit (vgl. später).

Jod wurde 1811 von Courtois entdeckt.