

Sauerstoffverbindungen der Halogene.

153. Das Chlor bildet mit dem Sauerstoff und Wasserstoff eine Reihe wichtiger Verbindungen:

Cl_2O	Chlormonoxyd Unterchlorigsäureanhydrid	HOCl Unterchlorige Säure
Cl_2O_4	Chlordioxyd Chlortetroxyd (Unterchlorsäuren)	HOClO Chlorige Säure HOClO_2 Chlorsäure
Cl_2O_7	Chlorheptoxyd	HOClO_3 Überchlorsäure

Chlorige Säure ist nur in Salzen bekannt.

Die Bindung des Sauerstoffs an das Chlor verlangt einen beträchtlichen Energieaufwand, daher sind alle Sauerstoffsäuren des Chlors und der entsprechenden Anhydride endothermische Verbindungen, die sich unter Freiwerden von Energie zersetzen. Viele unter ihnen sind explosiv. Sie geben ihren Sauerstoff leicht ab und sind kräftige Oxydationsmittel. Im allgemeinen sind die Sauerstoffsäuren des Chlors um so beständiger, je mehr Sauerstoff sie enthalten. Die Salze sind beständiger als die Säuren, denen sie entstammen.

Chlormonoxyd Cl_2O .

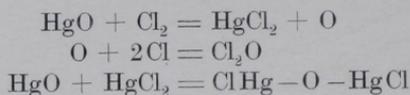
Molekulargewicht 86,25.

154. Man erhält diesen Körper durch Überleiten von Chlor über Quecksilberoxyd. Der Verlauf der Reaktion ist der folgende: Chlor verbindet sich mit Quecksilber unter Bildung von Quecksilberchlorid HgCl_2 , dabei wird Energie frei; zugleich entsteht naszierender Sauerstoff, der sich mit überschüssigem Chlor zu Cl_2O vereinigt.

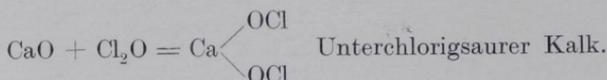
Die Bildung des Chlormonoxyds macht einen Energieaufwand notwendig, der durch die Vereinigung des Chlors mit dem Quecksilber geliefert wird. Endothermische Körper entstehen am leichtesten, wenn die zu ihrer Bildung nötige Energie als chemische Energie durch eine gleichzeitige exothermische Reaktion geliefert wird.

Überschüssiges Quecksilberoxyd vereinigt sich nicht mit Chlormonoxyd, es geht durch Einwirkung des entstandenen Quecksilberchlorids in Oxychlorid über. Dieses Oxychlorid bildet eine dichte

Decke auf der Oberfläche der Oxydkörnchen und schützt sie vor weiteren Angriffen.



Andere Metalloxyde können nicht benutzt werden, da sie der Einwirkung des gebildeten Cl_2O unterliegen und damit ein Hypochlorit liefern:



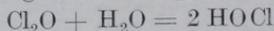
Chlormonoxyd ist ein orangefarbenes Gas, das sich leicht zu einer bei $+5^\circ$ siedenden Flüssigkeit verdichtet. Es ist ein außerordentlich explosiver Körper; die Explosion wird durch Stoß, Wärme, Berührung mit organischen Substanzen hervorgerufen. Diese Unbeständigkeit ist eine Folge des ausgeprägten endothermischen Charakters dieser Verbindung, deren Bildungswärme — 17900 Kalorien beträgt.

Chlormonoxyd ist sehr löslich in Wasser, das das 200fache seines Volumens auflöst. Dabei geht gleichzeitig ein chemischer Vorgang vor sich, es entsteht unterchlorige Säure.

Unterchlorige Säure HOCl.

Molekulargewicht 52.

155. Dieser Körper ist nur in wässriger Lösung bekannt. Er entsteht durch Auflösung seines Anhydrids in Wasser. Die Gleichung

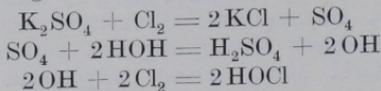


fordert, daß ein Liter Wasser zum vollständigen Übergang in unterchlorige Säure bei 0° 1240 Liter des Gases Cl_2O auflöst; tatsächlich nimmt es nur 200 Liter auf. Die Reaktion ist also unvollständig und die unterchlorige Säure kann also nur bei Anwesenheit überschüssigen Wassers bestehen, das eines seiner Dissoziationsprodukte ist.

Es werden uns noch zahlreiche Beispiele von Säuren begegnen, die sich leicht teilweise so dissoziieren, bis die Menge des gebildeten Wassers und Anhydrids genügen, um die Dissoziation bei der Versuchstemperatur aufzuhalten. Die Konzentration des Anhydrids ist durch die physikalische Löslichkeit in der Flüssigkeit gegeben.

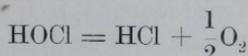
Ist die Wassermenge größer als die dem Gleichgewicht entsprechende, so ist das Wasser noch imstande, Chlormonoxyd aufzunehmen; ist sie geringer, so zerfällt eine gewisse Menge der Säure, um Wasser und Monoxyd zu liefern. Ein Teil davon entweicht, ein anderer löst sich physikalisch und färbt die Flüssigkeit gelb.

Man bekommt auch unterchlorige Säure durch Einwirkung des Chlors auf die wässrige Auflösung von Metallsalzen.



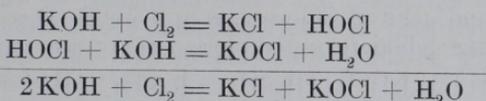
Verdünte Lösungen von unterchloriger Säure können destilliert werden, und man kann so die Säure von den übrigen Reaktionsprodukten trennen.

Unterchlorige Säure ist ein sehr energisches Oxydationsmittel, gibt Sauerstoff ab und geht in Chlorwasserstoff über. Die Zersetzung macht 10000 Kalorien frei.

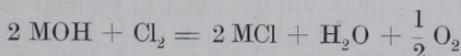


Reine Hypochlorite erhält man durch Neutralisation der Säure durch Basen oder Karbonate.

156. Industriell werden beträchtliche Mengen von Gemischen der Chloride und Hypochlorite hergestellt, indem man in der Kälte Chlor auf die Basen einwirken läßt:



Diese Reaktionen sind exothermisch, aber weniger als die, die Basen vollständig in Chloride unter Freimachen von Sauerstoff überführen würden, wofür das Schema lautet:



Schon diese Tatsache beweist, daß das Prinzip der maximalen Arbeit nicht immer richtig ist (vgl. 139).

Die so erhaltenen Gemenge von Chlorid und Hypochlorit sind als Bleichsalz bekannt; in der Praxis läßt sich die Trennung der beiden Salze nur schwer erzielen, daher benutzt man das Gemisch, so wie es ist, als Oxydationsmittel.

In industrieller Hinsicht ist der Chlorkalk $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2$ das wichtigste dieser Salze. Man erhält ihn, indem man das Chlor in geräumige, gelöschten Kalk enthaltende Zylinder einströmen läßt; die Temperatur soll 25° nicht überschreiten. Natriumhypochlorit (Eau de Javelle) wird durch Elektrolyse einer 10 %igen Chlornatriumlösung hergestellt.

Das am negativen Pol gebildete Natriumhydroxyd löst sich in Wasser auf; das an der Anode freigewordene Chlor entwickelt sich nicht, sondern wirkt auf das Hydroxyd unter Bildung des Bleichsalzes. Man arbeitet in mit Scheidewänden versehenen Zellen (Fig. 26). Jede der Scheidewände ist auf beiden Seiten mit einer netzförmigen Schicht von metallischem Platin bedeckt. Dieses Metallnetz spielt die Rolle

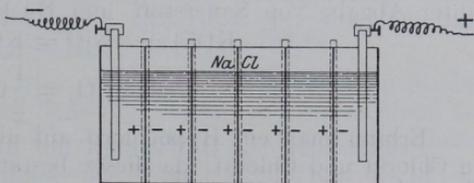


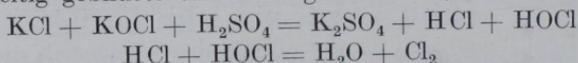
Fig. 26.

einer bipolaren Elektrode, indem die gegen die positive Elektrode gerichtete Fläche als negative wirkt. Durch diese Anordnung vervielfacht man die Berührungsflächen zwischen Natriumhydroxyd und Chlor. Die

Lösung läßt man in der Zelle herumfließen; das an der Kathode gebildete Natriumhydroxyd trifft an der positiven Elektrode auf Chlor und wandelt sich in Bleichsalz um. Der Vorgang kann nicht bis zur vollständigen Umwandlung des Chlorids fortgesetzt werden; hat die Umsetzung in Hypochlorit eine gewisse Größe erreicht, so elektrolysiert sich das Hypochlorit teilweise; an der Anode wird es in Chlorat übergeführt, zu gleicher Zeit wird Sauerstoff frei; an der Kathode wird es durch Wasserstoff reduziert. Infolgedessen ist die Ausbeute dabei sehr schlecht.

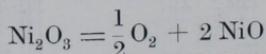
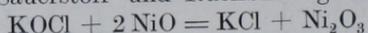
Die Bleichsalze besitzen die oxydierenden Eigenschaften der unterchlorigen Säuren, wirken aber weniger energisch ein. Sie sind eine Quelle für naszierenden Sauerstoff und werden daher bei dem Bleichen von Geweben verwendet.

Wird ein Bleichsalz mit Säure behandelt, so wird das Chlormetall angegriffen und geht in Chlorwasserstoff über. Dieser greift seinerseits die gleichzeitig gebildete unterchlorige Säure an, und Chlor wird frei:

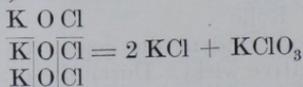


Man scheidet so das gesamte Chlor ab, das zur Darstellung des Bleichsalzes gedient hat (ein gutes Verfahren zur Chlordarstellung). Kohlen-säure ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) genügt, um das Chlor in Freiheit zu setzen. Da Chlor die Farbstoffe zerstört, so benutzt man auch die Zersetzung des Bleichsalzes in saurem Zustande zum Bleichen von Gewebefasern. Das Bleichen geht mittelst Chlors viel schneller vor sich als mittelst Sauerstoffs, ist aber nicht immer ohne Nachteile, denn Chlor greift auch die Fasern an und verringert so ihre Widerstandsfähigkeit.

157. Die Hypochlorite zerfallen von selbst in Chlorid und Sauerstoff, aber die Reaktion geht so langsam vor sich, daß man sie nicht zum Gewinnen von Sauerstoff benutzen kann. Andererseits kann man sie durch eine passende Temperaturerhöhung nicht beschleunigen, denn oberhalb von 50° verwandeln sich die Hypochlorite in eine Mischung von Chlorid und Chlorat (vgl. später). Gewisse Metalloxyde jedoch (NiO , CoO) sind positive Katalysatoren im Sinne einer Zerlegung in Chlorid und Sauerstoff, so daß die Reaktion zur Darstellung von Sauerstoff dienen kann. Die katalysierende Einwirkung des Nickel- und Kobaltoxyds findet ihre Erklärung in der vorübergehenden Entstehung eines sauerstoffreicheren Oxyds, das sich unmittelbar wieder zersetzt unter Abgabe von Sauerstoff und Rückbildung des niederen Oxyds:



Erhitzt man ein Hypochlorit auf über 50° , so verwandelt es sich in Chlorid und Chlorat, da dieses beständiger ist als das Hypochlorit:



Auf dieser Umsetzung beruht die Darstellung der Chlorate.

Chlorsäure HClO_3 .

Molekulargewicht 83,82.

158. Chlorsäure kann nicht wasserfrei dargestellt werden, da sie dann in Überchlorsäure HClO_4 übergeht. Ein Molekül Chlorsäure gibt ein Atom Sauerstoff an ein benachbartes Molekül ab:

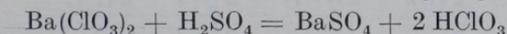


Die so gebildete chlorige Säure wirkt auf ein drittes Molekül Chlorsäure ein; durch Wasseraustritt entsteht aus Chlorsäure und chloriger Säure ein gemischtes Anhydrid Cl_2O_4 , Chlortetroxyd (früher Unterchlorsäure genannt)



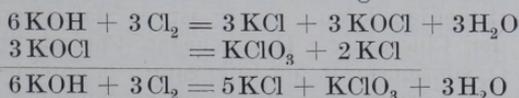
Diese Umsetzung geht vor sich, wenn die Konzentration der Lösung 40 % überschreitet. Man kann also Chlorsäure nicht durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Kaliumchlorat KClO_3 darstellen. Benutzt man andererseits verdünnte Schwefelsäure, so gelangt man zu einem Gleichgewichtszustand, wobei man die Chlorsäure nicht abtrennen kann.

Zur Darstellung läßt man verdünnte Schwefelsäure auf chlorsauren Baryt einwirken. Es entsteht unlösliches Baryumsulfat, dessen Ausscheidung die Reaktion zu einer vollständigen gestaltet:



Man filtriert den schwefelsauren Baryt ab und konzentriert die Lösung im luftverdünnten Raum bis auf 40 %. Die so erhaltene konzentrierte Lösung besitzt ein großes Oxydationsvermögen; die meisten organischen Substanzen, die man damit in Berührung bringt, werden, oft unter Explosion, zerstört.

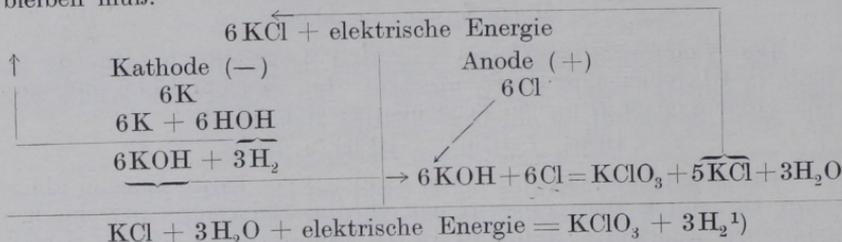
159. Chlorsäure ist eine starke Säure. Ihre Salze, die Chlorate, entstehen durch Einwirkung der Wärme auf Hypochlorite. Wenn man bei Darstellung der letzteren in der Wärme arbeitet, so verwandeln sie sich im Augenblick des Entstehens in Chlorate. So kann man die Chlorate durch Einwirkung von Chlor auf Basen darstellen, wenn man die Reaktion oberhalb von 50° vor sich gehen läßt:



Bei dieser Reaktion ist, wie man sieht, der Verlust an Kaliumhydrat und Chlor beträchtlich, denn nur $\frac{1}{6}$ geht in Chlorat über, $\frac{5}{6}$ in Chlorid. Man vermindert diesen Übelstand durch Anwendung der Elektrolyse, die derzeit zur industriellen Herstellung von Kalium- und Natriumchlorat, der beiden wichtigsten Salze der Chlorsäure, dient.

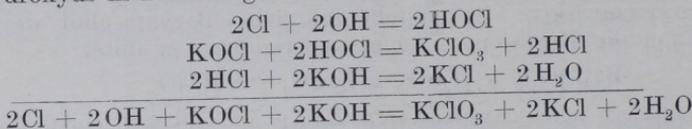
Man elektrolysiert eine warme Chlorkalium- oder Chlornatriumlösung. Das an der Anode gebildete Chlor wird durch das an der Kathode gebildete Kalium- oder Natriumhydroxyd in Chlorat und in Chlorid verwandelt. Eine Pumpe saugt die an der Kathode gebildete Lösung

ab und schafft sie in den Anodenraum, dessen Reaktion alkalisch bleiben muß.

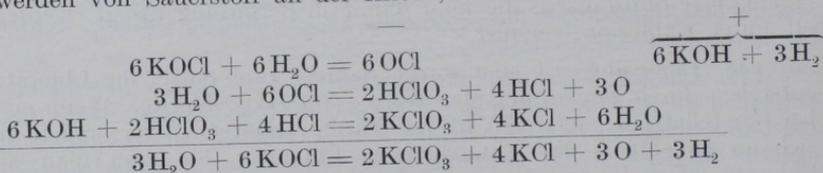


Wie man sieht, wird die elektrische Energie dazu verwendet, das Wasser zu zersetzen und den gebildeten Sauerstoff an das Chlorkalium zu binden.

Tatsächlich stellt die elektrolytische Bildung der Chlorate eine sehr komplizierte Reaktion dar; sie besteht aus einer Oxydation des durch die unterchlorige Säure gebildeten Hypochlorits. Diese Säure selbst entstammt der Vereinigung des Chlors und des Hydroxyls, die an der Anode durch Elektrolyse des Metallchlorids und Metallhydroxyds in Freiheit gesetzt werden.



Zugleich wird ein Teil des Hypochlorits elektrolysiert unter Freiwerden von Sauerstoff an der Anode, Wasserstoff an der Kathode.



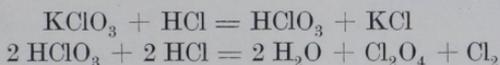
Die Chlorate sind in Wasser sehr löslich mit Ausnahme des chlorsauren Kalis, das dadurch leicht vom zurückbleibenden Chlorkalium getrennt werden kann. Daher ist es das vorzugsweise dargestellte Salz der Chlorsäure. Die gelösten Chlorate besitzen nicht die energische Oxydationskraft der Chlorsäure; organischen Substanzen und reduzierenden Körpern gegenüber sind sie wirkungslos und unterscheiden sich in dieser Hinsicht sehr von den doch erheblich sauerstoffärmeren Hypochloriten.

Anders verhält es sich hingegen, wenn man die trockenen Chlorate mit leicht oxydierenden Körpern mischt. Dann genügt Stoß, Reibung, Temperaturerhöhung, um die Mischung schnell zu zersetzen. Das Chlorat

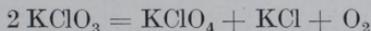
¹⁾ Die Darstellung von Kaliumchlorat liefert also große Mengen Wasserstoff als Nebenprodukt, welcher z. B. zum Füllen von Luftschiffen heute in großer Menge benutzt wird (Griesheim).

gibt seinen Sauerstoff an den reduzierenden Körper ab unter Abspaltung von Energie (ca. 10 000 Kalorien per Grammolekül), und die Oxydation ist oft so heftig, daß kräftige Explosionen Platz greifen. Die Handhabung von Chloratgemischen muß immer mit der größten Vorsicht geschehen. Diese Oxydationsfähigkeit wird in der Pyrotechnik benutzt (bengalische Flammen, Brisanzpulver).

In Gegenwart von Säure stellen die Chlorate außerordentlich starke Oxydationsmittel dar, selbst in Lösung. Mit Chlorwasserstoff liefern sie Chlor, zu gleicher Zeit entsteht Chlortetroxyd.



Erhitzt man die Chlorate vorsichtig auf eine Temperatur, die wenig über dem Schmelzpunkt liegt, so verlieren sie Sauerstoff. Dieser wird nicht vollständig entwickelt; teilweise wird er durch das nicht zersetzte Chlorat gebunden und verwandelt es in Perchlorat (vgl. 81).

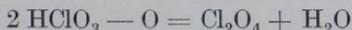


Chlorsäure wurde von Gay-Lussac entdeckt, chlorsaures Kali von Bertholet.

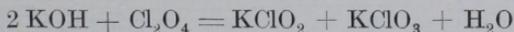
Chlordioxyd oder Chlortetroxyd, Cl_2O_4 oder ClO_2 .

Molekulargewicht 66,94 oder 133,83.

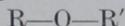
160. Dieser Körper entsteht durch freiwillige Zersetzung der Chlorsäure (vgl. 158) oder teilweise Reduktion dieser Säure:



Es ist ein gelbes Gas, von eigentümlichem reizenden Geruch, das sich bei $+10^\circ$ verflüssigt. Sowohl in flüssigem wie in gasförmigem Zustande ist es außerordentlich explosiv. In Wasser ist es sehr löslich: durch basische Lösungen wird es unter Bildung von chlorigsäurem und chlorsaurem Salz absorbiert:

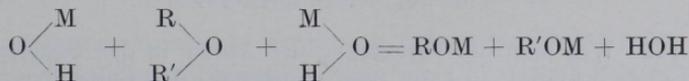


Diese Reaktion erweist, daß Chlordioxyd das gemischte Anhydrid der chlorigen und Chlorsäure ist. Da die Anhydride die Oxyde negativer Radikale sind, so ist ihre allgemeine Formel:



wenn R und R' Radikale bedeuten, die entweder gleich- oder verschiedenartig sein können.

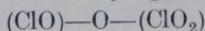
Die Einwirkung der Basen geht nach dem folgenden Schema vor sich:



ROM und R'O'M sind die Salze der Säuren ROH und R'OH, aus denen das Anhydrid entsteht. Sind R und R' gleich, so erhält man

auch nur ein Salz; sind sie verschieden, dann zwei verschiedene Salze. In diesem Fall ist das Anhydrid ein gemischtes, entstammt zwei Säuren gleichzeitig.

Die Konstitution des Chlortetroxyd gibt die folgende Formel wieder:



Im gasförmigen Zustand zerfällt das Molekül in zwei Moleküle ClO_2 , wie die Dichte des gasförmigen Oxydes es beweist. Das Tetroxyd ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel und ein mächtiges Antiseptikum (Reinigung von Wässern).

Überchlorsäure HClO_4 .

Molekulargewicht 99,7.

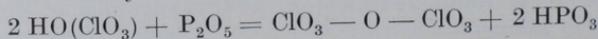
161. Überchlorsäure findet sich als Kalisalz im Chilispeter. Sie ist die einzige Sauerstoffsäure des Chlors, die wasserfrei erhalten werden kann. Man destilliert überchlorsaures Kali mit einem großen Überschuß konzentrierter Schwefelsäure unter Anwendung verringerten Druckes. So kann man die Destillation der Überchlorsäure bei einer Temperatur vornehmen, die tief genug ist, um die Zersetzung zu vermeiden.

Sie stellt eine sirupförmige, außerordentlich explosive Flüssigkeit dar, die sich nur einige Tage aufbewahren läßt. Mit Wasser vereinigt sie sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu den beiden Hydraten $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{HClO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, die sehr viel beständiger sind. Letzteres kann bei 200° destilliert werden und ist unbegrenzt haltbar. Überchlorsäure ist eine sehr starke Säure; ihre Salze, die Perchlorate, sind sehr beständig und werden nicht durch Chlorwasserstoff reduziert, wodurch sie sich von den Chloraten unterscheiden (vgl. 159). Erst bei dem Erhitzen auf hohe Temperaturen zersetzen sie sich unter Bildung von Sauerstoff und Chlorid.

Kaliumperchlorat, das man durch Erhitzen des Chlorates auf 350° erhält (vgl. 81), ist in Wasser fast unlöslich. Man kann also die Überchlorsäure dazu gebrauchen, um Kalisalze zu erkennen, die sich auf Zusatz von diesem Reagens abscheiden:



Überchlorsäure mit Phosphorsäureanhydrid behandelt, geht in Überchlorsäure-Anhydrid Cl_2O_7 über.



Dieses Anhydrid ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit, die bei 82° siedet. Stoß wie jähe Temperaturerhöhung führen eine Verpuffung herbei.

162. Will man die Verkettung der Atome in den Sauerstoffsäuren des Chlors erklären, so kann man annehmen, daß Chlor dem Sauerstoff gegenüber einwertig oder mehrwertig ist. Je nachdem, welche Hypothese man wählt, erhalten die Säuren die Strukturformel I oder II.

	I	II
Unterchlorige Säure	HO—Cl	HO—Cl
Chlorsäure	HO—O—O—Cl	$\begin{array}{c} \text{HO—Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$
Überchlorsäure	HO—O—O—O—Cl	$\begin{array}{c} \text{HO—Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$

Nach der Formelart des Typus I gehören Chlor- und Überchlorsäuren zur Gruppe der Superoxyde, wie Baryum- und Wasserstoffsuperoxyd, die eine mehratomige Sauerstoffkette enthalten. Diese Superoxyde sind aber alle unbeständig und streben danach, Sauerstoff abzugeben, um sich in Körper umzuwandeln, die nur ein Atom Sauerstoff enthalten. Per analogiam könnte man daraus schließen, daß von den Sauerstoffsäuren des Chlors die beständigste die unterchlorige sein müsse. Nun beobachtet man das Gegenteil. Die Beständigkeit nimmt in dem Maße zu, wie der Gehalt an Sauerstoff wächst. Darin liegt einer der gewichtigsten Einwände gegen die Annahme der Formeln von Typus I; ein Einwand, der Formulierung II gegenüber nicht zu erheben ist. Übrigens findet diese auch eine Bestätigung bei dem Studium der Überjodsäure (vgl. 166).

Brom bildet zwei Sauerstoffsäuren, unterbromige HOBr und Bromsäure HBrO₃, die man nur in Lösungen kennt. Diese Körper gleichen durchaus den entsprechenden Chlorverbindungen.

163. Sauerstoffsäuren des Jods. Von den Sauerstoffverbindungen des Jods sind genau untersucht J₂O₅ Jodsäureanhydrid (Jodpentoxyd), H₂J₂O₆ Jodsäure und H₅JO₆ Überjodsäure.

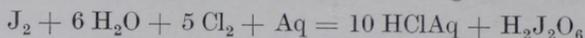
Die Existenz der unterjodigen Säure HJO ist zweifelhaft. Behandelt man Quecksilberoxyd mit einer wässerigen Jodlösung, so verschwindet dieses, es resultiert eine Lösung, die sich gewissen organischen Verbindungen gegenüber wie unterjodige Säure verhält. Ein frisch hergestellte Auflösung von Jod in kaustischem Kali verhält sich wie ein Gemisch von Jodid und Hypojodid (vgl. 156), aber dieses verwandelt sich außerordentlich schnell in ein Gemisch von Jodid und Jodat. Einwirkung von Ozon auf Jod läßt einen Körper J₂O₂ entstehen, der nach seiner Formel das Anhydrid der jodigen Säure wäre; er verhält sich aber nicht wie ein solches.

Jodsäure (HJO₃)_n H₂J₂O₆ (?).

Molekulargewicht 174,53.

164. Jodsäure kommt in Form von Salzen im Chilialpeter vor. Während die Sauerstoffverbindungen des Chlors und Broms stark endothermisch sind und nicht durch direkte Vereinigung des Halogens mit dem Sauerstoff erhalten werden können, kann man Jodsäure HJO₃

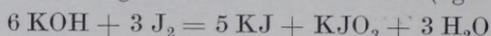
durch Oxydation von Jod darstellen, entweder durch konzentrierte Salpetersäure ($D = 1,5$) oder durch Chlor bei Gegenwart von Wasser.



Man erhält so farblose, sehr schwere Kristalle, die bei 170° in Wasser und Jodsäureanhydrid J_2O_5 zerfallen.

Die Salze der Jodsäure entstehen

1. durch Einwirkung des Jods auf eine Base (vgl. 163)



2. Durch Einwirkung von Jod auf eine konzentrierte Chloratlösung; dabei wird Chlor frei.

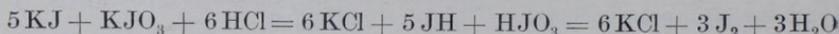


Das Chlor entweicht dabei nicht; es wirkt auf Jod in Gegenwart von Wasser ein und gibt Jodsäure.

Jod verdrängt also das Chlor aus seinen Sauerstoffverbindungen, während es durch Chlor aus dem Jodid verdrängt wird. Das kommt daher, daß das Jod weniger metalloiden Charakter hat als Chlor.

Jodsäure ähnelt nicht durchaus der Chlorsäure; sie verhält sich wie eine schwächere Säure, während Jod- und Chlorwasserstoff gleich stark sind. Jodate sind im allgemeinen wenig löslich, während fast alle Chlorate löslich sind. Außerdem kennt man saure Jodate.

Jodsäure oxydiert Jodwasserstoff. Ein Gemisch von Jodid und Jodat gibt mit starker Säure behandelt Jod.



165. Jodsäureanhydrid J_2O_5 ist ein weißliches, sehr dichtes Pulver, das sich im Wasser unter Bildung von Jodsäure auflöst und bei 300° zersetzt. Es ist ein exothermischer Körper, dessen Bildungswärme 48000 Kalorien beträgt.

Die Konstitution der Jodsäure ist unbekannt. Wahrscheinlich bestehen mehrere Modifikationen, die dadurch zustande kommen, daß sich mehrere Moleküle HJO_3 vereinigen (vgl. später HPO_3).

Überjodsäure H_5JO_6 .

166. Man erhält die Überjodsäure, indem man das Baryumperjodat $\text{Ba}_5(\text{JO}_6)_2$ mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt:



Das schwefelsaure Baryt wird abfiltriert und die Lösung im luftverdünnten Raum eingedunstet.

Überjodsäure ist eine fünfbasische Säure. Sie bildet Neutralsalze der Formel M_5JO_6 . Baryumperjodat $\text{Ba}_5(\text{JO}_6)_2$ ist wasserlöslich. Auch sind saure Perjodate bekannt: das zweibasische Natriumperjodat $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ ist sehr wenig löslich; bei Zusatz von Überjodsäure zu einem Natriumsalz fällt es aus.

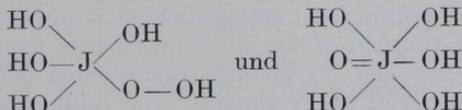
Neutrale Perjodate entstehen durch Einwirkung der Wärme auf die Jodate.



Die neutralen Perjodate sind sehr hitzebeständig; Baryumperjodat kann ohne Zersetzung zur Rotglut erhitzt werden.

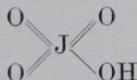
Es gibt auch Perjodate der Formel MJO_4 , die den Perchloraten analog sind und einer Säure HJO_4 entstammen, die durch Austritt von zwei Molekülen Wasser aus der Säure H_5JO_6 entsteht.

Die Fünfbasigkeit der Überjodsäure gibt ihr die Formel $\text{JO}(\text{OH})_5$ (vgl. 150); Jod ist also mindestens fünfwertig. Unter den beiden möglichen Formeln



zieht man die zweite vor, da nach der ersten Überjodsäure ein Körper vom Typus des Wasserstoffsperoxyd wäre, was weniger wahrscheinlich ist (vgl. 162).

Die Säure HJO_4 ist ein unvollständiges Anhydrid der Säure H_5JO_6 und besitzt die Strukturformel



Da Jod ein siebenwertiges Element ist, schließt man daraus dasselbe für das Chlor, das ihm vollständig analog ist. Dadurch findet auch die oben angenommene Formel (vgl. 162) der Überchlorsäure ihre Berechtigung.

Allgemeine Eigenschaften der Halogene.

167. Ein Vergleich der verschiedenen Halogene zeigt, daß in dem Maße wie das Atomgewicht zunimmt, ihre Flüchtigkeit abnimmt, die Färbung kräftiger wird und die bei der Verbindung mit Wasserstoff oder Metallen entwickelte Energie schwächer wird, wie es die nachfolgende Tabelle erweist:

	Atomgewicht	Siedepunkt	Färbung	Wärmebildung	
				der Wasserstoff- verbindung	des Kalisalzes
Fluor	18,91	— 187	Blaßgelb	38500	110600
Chlor	35,18	— 33,6	Gelb	22000	105700
Brom	79,34	+ 63	Rot	12000	95300
Jod	125,89	+ 184	Violett	400	80100

Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff sind gleich stark, während Fluorwasserstoff eine recht schwache Säure ist. Er weicht übrigens auch in anderer Hinsicht ab. Der Siedepunkt der drei anderen Wasserstoff-

verbindungen liegt um so tiefer, je flüchtiger das Halogen ist, von dem sich die Säure ableitet.

HCl	Siedepunkt	— 83,7
HBr	„	— 64,9
HJ	„	— 34,1

Fluorwasserstoff, der durch die Verbindung zweier so flüchtiger Elemente wie Fluor und Wasserstoff entsteht, sollte unter -100° kochen, wenn die Regelmäßigkeit in der Veränderung der Siedepunkte erhalten bliebe, dagegen siedet er bei $+19^{\circ}$. Es wurde schon früher (vgl. 131) auf die Differenzen hingewiesen, die die Eigenschaften der Fluoride denen der Chloride, Bromide und Jodide gegenüber aufweisen.

Während die Affinität der Halogene zum Wasserstoff in dem Maße abnimmt, wie ihr Gewicht größer wird, beobachtet man die entgegengesetzte, allerdings weniger regelmäßige Erscheinung bei dem Bestreben, sich mit dem Sauerstoff zu vereinigen. Die Bildungswärme der Säure des Typus $H(\text{Hal})\text{O}_3$ beträgt:

HClO_3Aq	$= + 23900$	Kalorien
HBrO_3Aq	$= + 12400$	„
$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{J}_2\text{O}_6\text{Aq}$	$= + 55800$	„

Die Affinität des Broms zum Sauerstoff ist also kleiner als die des Chlors. Fluor verbindet sich nicht mit Sauerstoff.

Die Affinität der Halogene zu den Metalloiden und Metallen und ihre Fähigkeit, die Valenzen der Elemente, mit denen sie sich verbinden, vollständig zu sättigen, entspricht direkt ihrer chemischen Wirksamkeit. Die Fluoride sind also die beständigsten Halogenverbindungen eines Elements. In diesen Verbindungen weist Fluor auch das größte Bindungsvermögen auf, so wie früher zu wiederholten Malen bereits dargelegt wurde (vgl. übrigens auch JCl_3 und JFl_5).

Die Flüchtigkeit der Verbindungen, die die Halogene mit den Metalloiden bilden, nimmt von den Fluor- zu den Jodverbindungen ab.

Die Halogenmetallverbindungen sind mehr oder weniger flüchtig. Alle sind schmelzbar; die Schmelzpunkte nehmen von den Fluor- zu den Jodverbindungen ab, wie es beispielsweise ein Vergleich der verschiedenen Kali- und Kalksalze beweist:

KFl	+ 885 ⁰	CaFl ₂	1330 ⁰
KCl	+ 790 ⁰	CaCl ₂	780 ⁰
KBr	+ 750 ⁰	CaBr ₂	760 ⁰
KJ	+ 705 ⁰	CaJ ₂	740 ⁰

Dieselbe Steigerung beobachtet man bei der Flüchtigkeit; aber die Siedepunkte, die oft sehr hoch liegen, sind im allgemeinen nicht genau bestimmt worden. Auch hierbei entfernen sich die Fluoride mehr von den anderen Halogenverbindungen als diese untereinander.