Eisendrehspänen in Brom, gemacht und für die Darstellung von Bromkalium benutzt.

Auch für Brom finden elektrolytische Verfahren allmählich Aufnahme und zwar nach dem bei Chlor gegebenen Muster.

Anwendung. Brom dient zur Herstellung von Bromkalium, welches in der Photographie und als Arzneimittel Verwendung hat; außerdem für Desinfektion und für wissenschaftliche Zwecke.

Jod.

Eigenschaften. Das Jod hat ein spezifisches Gewicht von 4,94 und ist ein schwarzgrauer, kristallinischer, metallglänzender Körper, dem Graphit nicht unähnlich, aber leicht zu verdampfen. Dabei entstehen

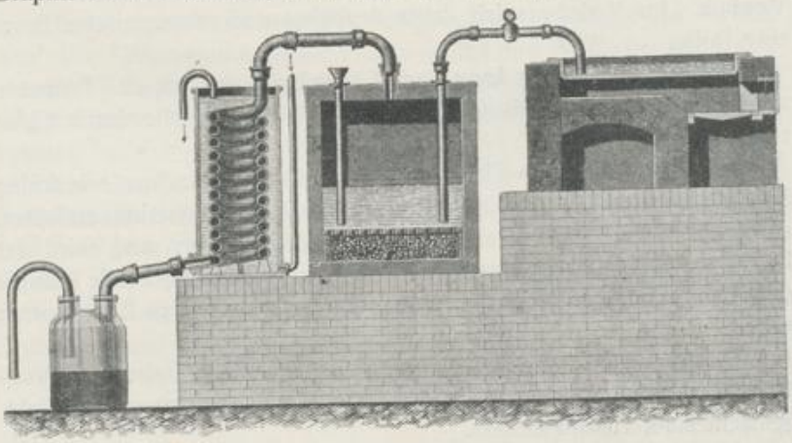

Fig. 44. Bromdarstellung.

violette, im gesättigten Zustande blaue Dämpfe, welche beim Erkalten nicht flüssig, sondern fest werden. Man erhält Kristalle oder unreinere Massen. Der Vorgang ist also lediglich Sublimation. Eine richtige Destillation, die bei Schwefel den Hauptbetrieb ausmachte, kommt hier nicht in Betracht.

Doch kann man Jod schmelzen, bei 116°; auch hat man Sieden, bei 183°, jedoch viel leichter mit Wasserdampf.

In Wasser ist es etwas löslich, leichter in Alkohol und Äther, sowie in Jodverbindungen, wie Jodwasserstoff und Jodkaliumlösung; auch in Schwefelkohlenstoff und Choroform.

Lösungen von Jod färben das Stärkemehl blau. Es bildet sich dabei eine lockere Verbindung, welche beim Erhitzen unter Entfärbung zerlegt wird, aber beim Erkalten wieder entsteht.

Vorkommen. Auch das Jod, wie viele andere Stoffe, kommt im Meerwasser vor. Man kann aber die Menge nicht mehr berechnen und das Jod aus den Mutterlaugen der Seewasserverarbeitung nicht mehr in lohnender Weise gewinnen. Alles hat seine natürliche Grenze. Die Gewinnung von Kalisalzen und Brom aus Seewasser selbst ist nicht lohnend. Sie wird nur dadurch möglich, daß ein Betrieb der Gewinnung von Chlornatrium aus Meerwasser besteht, welcher stark konzentrierte Mutterlaugen hinterläßt.

Aber auch diese Mutterlaugen enthalten Jod nicht in solchen Mengen, daß man es gewinnen könnte. Daß trotzdem diese große Quelle benutzbar wird, beruht darauf, daß wir gewisse Jodsammler kennen, und es wird dadurch die Frage angeregt, ob auch andere, im Meere vorkommende Stoffe in bisher unbekannter Weise gesammelt werden, so daß man sie verwerten könnte.

Die Sammler des Jods sind bekannte und bestimmte Pflanzen, die bei Kalisalzen schon erwähnten Seealgen und Seetange. Nur durch deren Vermittlung wird es uns regelmäßig verschafft. Der dadurch geschaffene Wert ist aber so groß, daß in Japan, wo die Gewinnung und Verarbeitung der Algen an den ausgedehnten Küsten besonders fleißig betrieben wird, ein Jahreswert von mehr als 2 Millionen Dollar dadurch erzeugt wird. Allerdings kommt dabei in Betracht, daß die Japaner nicht nur Jod, sondern Gelatine und Leim, auch mehrere Salze aus den Algen darstellen.

Auf die Mitwirkung dieser Pflanzen führt man auch das Vorkommen von Jodverbindungen bei dem Chilisalpeter zurück.

Auch einige Salzsolen und gewisse Mineralien enthalten Jod.

Die Darstellung knüpft an die Tange oder die Mutterlaugen des Salpeters an.

A. Die bei den Kalisalzen aus Tangen erwähnte Endlauge enthält Jod- und Schwefelverbindungen sowie Karbonate. Es erfolgt daher, wenn man Braunstein und Schwefelsäure zusetzt, erst eine Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, dann Abscheidung von Schwefel.

Deshalb wird Schwefelsäure sehr allmählich zugesetzt; dann, nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, Schwefel als schaumige Masse abgeschöpft und die Lauge mit mehr Schwefelsäure und Braunstein in die Destillierapparate gebracht.

Dieses Jod ist hauptsächlich als Jodnatrium vorhanden. Man kann deshalb abscheiden nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Jodnatrium}}{2\,NaJ} + \underset{\text{Braunstein}}{MnO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Jod}}{J_2} + \underset{\text{Mangansulfat}}{MnSO_4} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

und mit Wasserdampf überdestillieren, als Rohjod.

Dies geschieht in gußeisernen Kesseln, die mit Bleideckel versehen sind und tönerne Vorlagen haben, wie Fig. 45 zeigt.

Zur Darstellung dieses Rohjods läßt sich ferner bei Verarbeitung der Seealgen ein anderer Weg einschlagen. Sie werden getrocknet, zu Kuchen zusammengepreßt und in Gasretorten der trocknen Destillation unterworfen. Man erhält dann Ammoniak, Teer und Leuchtgas als Destillationsprodukte, während »Tangkohle« zurückbleibt. Diese gibt beim Auslaugen die Salze, insbesondere also die Jodverbindungen, ab

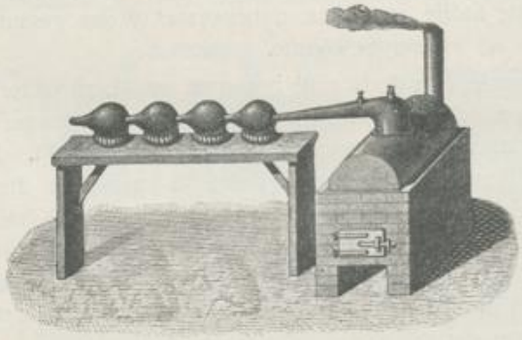

Fig. 45. Jodgewinnung.

und hat ihrerseits einen Wert als Entfärbungsmittel wie Holz- und Knochenkohle.

Der Verlust an Jod soll bei diesem Verfahren geringer sein als beim Veraschen, was wohl anzunehmen ist. Die Verarbeitung der Salze ist die obige.

Ferner kann man das Jod durch Einleiten von Chlor in die Lauge freimachen. Dabei ist jedoch schwierig, die richtige Grenze zu halten, indem zu wenig Chlor keine brauchbare Ausscheidung bewirkt und zu viel Chlor Chlorjod bildet. Deshalb empfiehlt sich die Anwendung von Eisenchloridlösung.

$$\underset{\text{Jodnatrium}}{2\,NaJ} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe_2Cl_6} = \underset{\text{Jod}}{2\,J} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Eisenchlorür.}}{2\,FeCl_2}$$

Auch Permanganat mit Schwefelsäure wird benutzt; kurz: ein geeignetes Oxydationsmittel.

Das Jod ist im Wasser sehr schwer löslich und fällt zu Boden als Rohjod.

B. Bei den Salpeterlaugen ist weniger mit Jodnatrium und Jodmagnesium als mit Natriumjodat, JO_3Na, zu rechnen.

Deren Verarbeitung beginnt also mit Reduktion, und zwar kann diese erstens mit Bisulfit oder Natriumnitrit bewirkt werden, so daß sich ein schwarzer Schlamm abscheidet, der 80—85 % Jod enthält; oder zweitens durch Ferrosulfat und Kupfersulfat, so daß sich Kupferjodür, Cu_2J_2, bildet, welches versandt und z. B. hier durch Schwefelwasserstoff umgesetzt wird.

Das in der einen oder anderen Weise erhaltene Rohjod muß gereinigt werden. Dies geschieht durch Sublimation.

Man beschickt Tonretorten, die etwa 20 Kilogramm fassen, mit Rohjod, umkleidet sie ganz mit Sand, damit im Halse keine Verstopfung eintrete, und sublimiert in Vorlagen mit Deckel und Ableitung für Wasserdampf.

Verwendung: Früher war die Farbenindustrie eine starke Abnehmerin, als man noch Jodviolett und Eosin machte. Jetzt ist es hauptsächlich die Photographie, welche Jodkalium gebraucht, und die Medizin, welche Quecksilberjodid und andere Jodpräparate benutzt.

Bei Jod wie bei Brom ist insofern ein anderes Verhältnis als bei Chlornatrium und Chlorkalium, als man erst die Elemente rein darstellen muß, um dann mit deren Hilfe brauchbare Brom- und Jodmetalle zu gewinnen. Dies geschieht mit Hilfe von kaustischem Kali:

$$\underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{6\,KOH} + \underset{\text{Jod}}{6\,J} = \underset{\text{Jodkalium}}{5\,KJ} + \underset{\text{Kaliumjodat}}{5\,KJO_3} + \underset{\text{Wasser.}}{3\,H_2O}$$

Das Jodat ist durch Eindampfen und Glühen mit Kohle ebenfalls in Jodkalium zu verwandeln.

Damit schließt die Besprechung der technisch wichtigen Elemente, die man chemisch als einwertige bezeichnet, sowie ihrer Verbindungen ab.

Die Hauptquellen für alle diese liegen in dem Meerwasser selbst, bzw. in, dem Meerwasser entsprechenden Lösungen früherer Zeit und den daraus entstandenen Ablagerungen bzw. Binnenwässern. Nur in einzelnen Fällen kommt in Betracht, daß solche Verbindungen durch das Pflanzenleben dem Meerwasser oder dem Erdboden entzogen werden, auch wohl durch den tierischen Organismus weiter wandern oder in den Rückständen von Industrien sich anhäufen, welche solche Rohstoffe verarbeiten. Beispiele dafür waren: Soda und Pottasche aus Pflanzenaschen, Pottasche aus Rübenmelasse und aus Wollschweiß, Jod aus Tangarten.

Was die vorwiegend zweiwertigen Elemente betrifft, so ist von den Nichtmetallen Schwefel in der Technik am wichtigsten. Dieser ist mit

seinen Hauptverbindungen schon besprochen worden. Ebenso fanden Metallverbindungen, z. B. die des Zinks und des Magnesiums, schon mehrfach Erwähnung. Auch kommen solche im Zusammenhange weiter vor.

Besondere Besprechung verlangen aber noch der Sauerstoff und die technisch wichtigen Verbindungen des Calciums.

Bei den Methoden zur Herstellung von Sauerstoff tritt wieder der Verwendungszweck als maßgebend hervor. Für einzelne Zwecke wird Sauerstoff möglichst rein verlangt, für andere kommt eine erhebliche Beimengung von Stickstoff nur rechnerisch in Betracht; endlich gibt es Verwendungen, die außer Sauerstoff auch Wasserstoff erfordern, so daß die Darstellung beider Gase zweckmäßig miteinander verbunden wird.

Demgemäß bestehen wesentlich drei Verfahren:

Sehr reiner Sauerstoff wird, wie schon angeführt, durch Zerlegung von Hyperoxyden erhalten. Als Hyperoxyd wird am besten dasjenige des Bariums benutzt. Es entsteht, wenn bei 750° Luft über erhitztes Bariumoxyd geleitet wird, und gibt bei niederer Temperatur und vermindertem Druck Sauerstoff wieder ab. Die Vorgänge sind also folgende:

$$\underset{\text{Bariumoxyd}}{BaO} + \underset{\text{Sauerstoff (der Luft)}}{O} = \underset{\text{Bariumhyperoxyd,}}{BaO_2}$$

$$\underset{\text{Bariumhyperoxyd}}{BaO_2} = \underset{\text{Bariumoxyd}}{BaO} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

Für den ersten Vorgang ist Bedingung, daß der Baryt porös und hart ist, was durch Herstellung aus Bariumnitrat bei Glühhitze erzielt wird. Ferner muß die zugeführte Luft frei von Kohlensäure und von Staub sein. Das ist schwieriger zu erfüllen; denn man muß die Kohlensäure durch kaustischen Kalk und Ätznatron bei vollkommener Trockenheit entziehen, so daß Staub leicht hinzukommt.

Nachher ist der Luftdruck auf etwa fünf Zentimeter Quecksilber zu ermäßigen, also der Sauerstoff aus den Retorten abzusaugen, nachdem man durch Ventile den Zutritt der Luft abgestellt hat.

Man erhält ein Gas von etwa 98 % Sauerstoff mit wenig Stickstoff. Der Stickstoffgehalt ist meistens höher, wenn man, wie jetzt üblich, Sauerstoff aus verflüssigter Luft durch fraktionierte Destillation gemäß den Verfahren von Pictet und Linde herstellt. Einen reineren, dem aus Bariumsuperoxyd ebenbürtigen Sauerstoff kann man aber aus Luft in einfacherer Weise, ohne vorherige Verflüssigung der Luft, gewinnen, wenn man, nach dem hauptsächlich von Hildebrandt durchgearbeiteten Verfahren, durch Wasser auf etwa 15° abgekühlte, sehr stark komprimierte Luft (180 Atmosphären) zunächst durch den aus der Anlage