

sehr abweichende physikalische Eigenschaften besitzen. Das Chlor ist ein grünlich gelbes Gas, das Brom eine tief rothbraune Flüssigkeit, das Jod ein schwarzgrauer, fester, krystallisirender Körper mit starkem Metallglanz.

### Chlor.

(Chemisches Zeichen: Cl. — Atomgewicht: 35.5.)

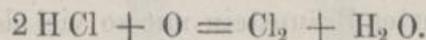
Dieses Element kommt im freien Zustande nicht in der Natur vor, sondern nur in chemischer Verbindung, hauptsächlich mit dem Metall Natrium als Chlornatrium (Kochsalz), ist also sehr verbreitet. Trotz dieser grossen Verbreitung hat man das Chlor bis vor fast 100 Jahren nicht gekannt. Es wurde 1774 von Scheele, dem Entdecker des Sauerstoffs, isolirt und als Element erkannt.

Das Chlor ist ein grünlich gelbes Gas von starkem, eigenthümlichem Geruch, und verdankt der Farbe (*χλωρός* grünlich gelb) seinen Namen. Es hat 2.45 specif. Gewicht. Bei  $-40^{\circ}$  oder bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Druck von gegen 4 Atmosphären lässt es sich zu einer dunkelgelben Flüssigkeit von 1.3 specif. Gewicht verdichten. Es wird von Wasser in grösserer Menge als Sauerstoff gelöst. Ein Volum Wasser absorbirt davon bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr das 2.5fache seines Volums, aber bei  $0^{\circ}$  eine viel beträchtlichere Menge. Bei letzterer Temperatur geht es mit Wasser eine feste krystallisirende Verbindung ein, das Chlorhydrat:  $\text{Cl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ .

Eingeathmet afficirt das Chlor schon in kleinen Mengen die Respirationsorgane, bewirkt Entzündung der Schleimbäute, und dadurch anhaltend Husten. In grösseren Mengen eingeathmet, kann es Entzündung der Lungen mit tödtlichem Ausgange zur Folge haben. Der Chemiker muss daher beim Experimentiren mit Chlor Vorsicht anwenden, und thunlichst vermeiden, davon einzuathmen. Wir zählen das Chlor zu den giftigen Stoffen.

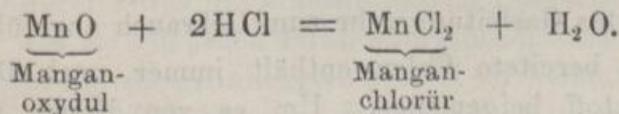
Das Chlor ist nicht wie der Wasserstoff im gewöhnlichen Sinne des Wortes brennbar, d. h., an der Luft stark erhitzt, brennt es nicht, wohl aber brennt es in einer Atmosphäre von Wasserstoff, und umgekehrt brennt Wasserstoff in einer solchen von Chlorgas, mit weisser, fahler Flamme unter Erzeugung von Chlorwasserstoff. Wir folgern daraus, dass das freie Chlor keine Verwandtschaft zum Sauerstoff, aber Affinität zum Wasserstoff hat. Gleichfalls vermag es die Verbrennung einer glühenden Kohle, eines flammenden Holzspans oder einer Wachskerze nicht zu unterhalten. Diese verlöschen im Chlorgas, weil Chlor und Kohle keine chemische Verwandtschaft zu einander besitzen.

Zur Darstellung des Chlors bedient man sich allgemein und am Zweckmässigsten der Wasserstoffverbindung desselben, der Chlorwasserstoffsäure, welche unter dem Namen Salzsäure in den Handel kommt. Um aus dieser Verbindung das Chlor frei zu machen, hat man nur nöthig, den Wasserstoff chemisch zu binden und ihn in eine andere nicht gasige Verbindung überzuführen. Es liegt nahe, dazu die grosse Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Sauerstoff zu Hülfe zu nehmen, und einen chemischen Process im Sinne folgender Formel einzuleiten:

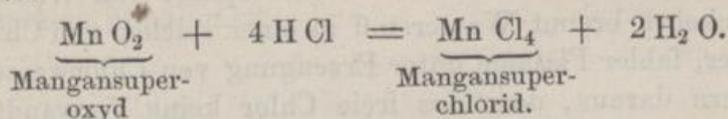


In der That gewinnt man reichliche Mengen Chlor, wenn man Chlorwasserstoffsäuregas, mit atmosphärischer Luft gemengt, über glühende Ziegelsteine leitet. Natürlich bleibt das nach diesem Verfahren dargestellte Chlor mit grossen Mengen Stickgas aus der atmosphärischen Luft gemengt; deshalb kann dieser Process keine Anwendung finden, wo es sich darum handelt, reines Chlorgas darzustellen.

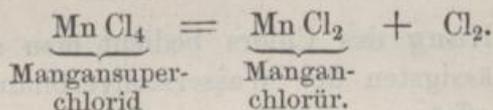
Man verwendet besser Verbindungen des Sauerstoffs, und zwar solche, welche diesen lose gebunden enthalten. Am besten eignen sich dazu die Superoxyde. Die meisten Metalloxyde setzen sich mit Chlorwasserstoffsäure in der Weise um, dass die den Oxyden correspondirenden Chloride und Wasser entstehen; z. B.



Auch die Superoxyde zeigen das gleiche Verhalten, aus Mangansuperoxyd und Salzsäure entstehen: Mangansuperchlorid und Wasser:



Nun sind aber die Superchloride der Metalle sehr unbeständige Verbindungen, und zerfallen gleich beim Entstehen in niedere Chlorverbindungen und Chlor, so das Mangansuperchlorid in Manganchlorür und Chlor:



Aus den beiden letzten Gleichungen erhellt, dass man bei der Darstellung des Chlors mittelst Mangansuperoxyd (Braunstein) und Salzsäure, von dem in letzterer enthaltenen Chlor nur die Hälfte gewinnt.

Die Darstellung des Chlors nach diesem Verfahren geschieht am Besten auf die Weise, dass man in einen geräumigen Glaskolben fein gepulverten Braunstein mit so viel der käuflichen Salzsäure übergiesst, dass der Kolben von der Mischung ungefähr zur Hälfte gefüllt ist. Eine grössere Menge davon einzubringen, ist nicht rathsam, weil beim nachherigen Erwärmen das entbundene Chlor Blasen wirft und dadurch die Masse stark aufschäumt (verschiedene Braunsteinsorten verhalten sich in dieser Beziehung verschieden; manche bewirken ein besonders starkes Aufschäumen).

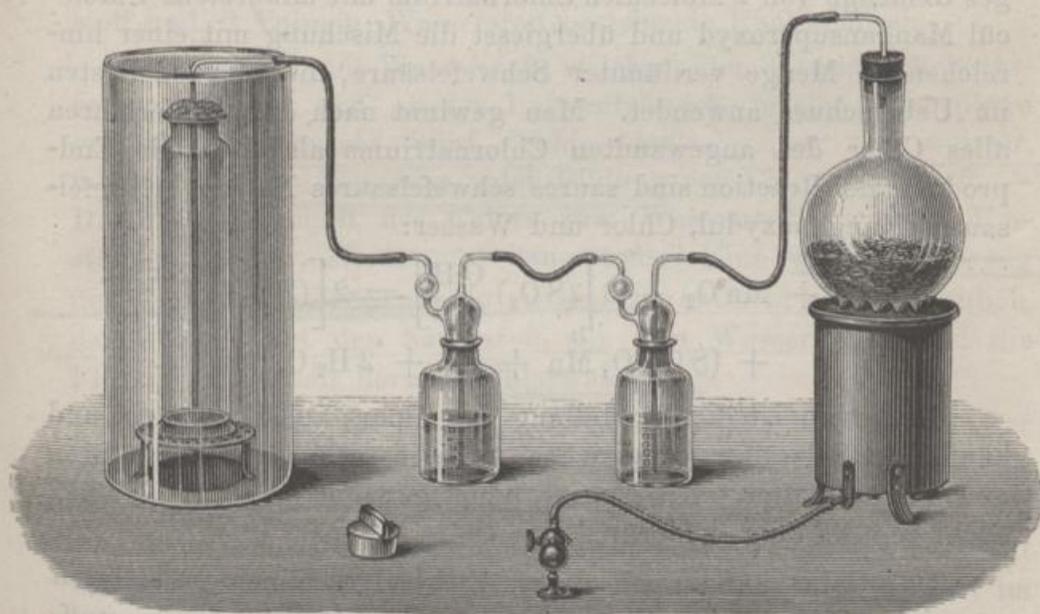
Wenn der Braunstein durch und durch von der Salzsäure gleichmässig befeuchtet ist, was man durch Umschütteln des Kolbeninhalts erreicht; wird über einem Gasofen gelinde erhitzt. Die Reaction beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur und braucht durch nur gelinde Wärme unterstützt zu werden. Der obere Theil des Kolbens füllt sich mit dem grünlich gelben Chlorgas, welches die leichtere atmosphärische Luft daraus mehr und mehr verdrängt, und durch ein mittelst Gummistopfen in dem Kolbenhals befestigtes Gasleitungsrohr zum Gebrauch abgeführt wird.

Das so bereitete Chlor enthält immer noch Dämpfe von Chlorwasserstoff beigemengt. Um es von diesem zu befreien

und um es weiterhin auch zu trocknen, d. h. vom beigemischten Wassergas zu befreien, leitet man es durch zwei communicirende Waschflaschen, deren erste zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, und wovon die andere concentrirte Schwefelsäure enthält. Das Wasser in der ersten Flasche absorbirt neben etwas Chlor vollständig das beigemischte Salzsäuregas, und die Schwefelsäure in der zweiten Flasche bemächtigt sich des Wasserdampfes, den das Chlor aus der Wasserwaschflasche mit sich fortführt.

Das Chlor kann man nicht, wie den Sauerstoff und Wasserstoff, über Quecksilber auffangen, weil es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur damit chemisch verbindet. Will man es über

Fig. 19.

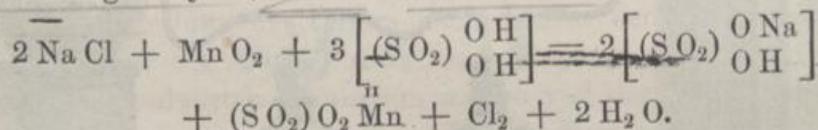


Wasser auffangen, so macht man dasselbe zuvor lauwarm, denn warmes Wasser absorbirt davon viel weniger, als kaltes. Will man ein Gefäß mit trockenem Chlorgas füllen, so verfährt man einfach so, dass man das Gasleitungsrohr bis auf den Boden des Gefäßes hinabsenkt (Fig. 19). Das eintretende, getrocknete Chlorgas hebt sich allmählich von unten nach oben, und schiebt als specifisch schwereres Gas die atmosphärische Luft aus der Flasche vor sich her, was man deutlich daran wahrnimmt, dass anfangs der untere Theil der Flasche grünlichgelb gefärbt erscheint, während der obere Theil noch farblos ist. Um die Communication des Inhalts

des Cylinders mit der äusseren Luft zu beschränken, ist die Oeffnung des Cylinders mit Baumwolle bedeckt.

Man fährt mit dem Einleiten so lange fort, bis der ganze Flascheninhalt gleichmässig grünlichgelb gefärbt erscheint und man annehmen kann, dass alle Luft daraus von dem Chlor verdrängt ist. — Alle solche Operationen des Einleitens von Chlor müssen wegen seiner Giftigkeit in gut ventilirten Dampfzügen ausgeführt werden.

Bei jener Darstellung des Chlors kann man statt der Salzsäure gleich Kochsalz und Schwefelsäure mit dem Braunstein in Wechselwirkung setzen. Man bereitet zu diesem Zwecke ein inniges Gemenge von 2 Moleculen Chlornatrium mit mindestens 1 Molecul Mangansuperoxyd und übergiesst die Mischung mit einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, die man am Besten im Ueberschuss anwendet. Man gewinnt nach diesem Verfahren alles Chlor des angewandten Chlornatriums als Gas; die Endproducte der Reaction sind saures schwefelsaures Natron, schwefelsaures Manganoxydul, Chlor und Wasser:



Immerhin ist die Darstellung des Chlors aus Braunstein und käuflicher Salzsäure vorzuziehen. Sie ist schneller auszuführen und vortheilhafter. Als Nebenproduct gewinnt man dabei zudem leicht reines Manganchlorür.

Das Chlor kann auch durch Elektrolyse einer gesättigten wässrigen Lösung von Chlornatrium oder von Chlorwasserstoffsäure erhalten werden, wenn man Kohle zu Elektroden wählt, und über die positive Elektrode eine mit derselben Flüssigkeit gefüllte Glocke stürzt.

Die chemische Affinität des Chlors zu den meisten Metallen und Metalloiden ist ausserordentlich stark, und es übertrifft darin oft noch den Sauerstoff. Nur zu Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff äussert es keine Verwandtschaft, selbst nicht in den höchsten Temperaturen. Gleichwohl sind auf Umwegen Verbindungen des Chlors mit jenen Elementen dargestellt worden, von den Oxyden des Chlors sind sogar fünf bekannt.

Ganz besonders stark ist die chemische Affinität des Chlors zu Wasserstoff, wovon gleiche Volume sich zu Chlorwasserstoffsäure verbinden, wenn man sie im Dunkeln oder beim Gas- resp. Lampenlicht mischt und auf dieses Gemisch entweder das directe Sonnenlicht einwirken lässt, oder wenn man es durch einen brennenden Körper oder elektrischen Funken entzündet. Die diese Vereinigung begleitende Wärmemenge und die hierdurch bewirkte starke Ausdehnung des gebildeten Chlorwasserstoffgases ist so beträchtlich, dass selbst dickwandige Glasflaschen unter starker Explosion dadurch zertrümmert werden. Eine Knallgasmischung von 1 Volum Chlor und 1 Volum Wasserstoff bringt durch Entzünden ähnliche Wirkungen hervor, wie das aus 1 Volum Sauerstoff und 2 Volume Wasserstoff bestehende Knallgemisch.

Dagegen brennt Wasserstoff, welcher einem Gasentwickelungsrohr entströmt, und, an der Luft entzündet, in eine Atmosphäre von Chlor gebracht wird, ruhig darin weiter mit weisser, fahler Flamme, auch hier unter Bildung von Chlorwasserstoff. — Die Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff ist unter Umständen stärker, als die des Sauerstoffs. Eine wässrige Lösung des Chlors, dem Sonnenlichte ausgesetzt, entfärbt sich allmählich, das Chlor treibt den Sauerstoff aus dem Wasser aus, und die Flüssigkeit enthält hernach Chlorwasserstoff.

Mit Schwefel vereinigt sich das Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, zu Chlorschwefel, welcher als rothes Liquidum überdestillirt.

Phosphor, welcher bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft und auch im Sauerstoff nicht entflammt, entzündet sich sofort im Chlorgas und verbrennt damit unter Bildung von Chlorphosphor.

Antimon, fein gepulvert in einen Cylinder mit trockenem Chlorgas gegossen, verbrennt unter Feuererscheinung zu Chlorantimon; eben so verhält sich Kupfer, wenn es in sehr fein zertheiltem Zustande, als sogenanntes unächtes Blattgold, in ein Gefäss mit Chlor gebracht wird. Das Produkt ist Chlorkupfer:  $\text{Cu Cl}_2$  (Kupferchlorid), dem Verbrennungsprodukt des Kupfers in Sauerstoff, dem Kupferoxyd:  $\text{Cu O}$ , in der Zusammensetzung entsprechend.

Natrium verbrennt im Chlorstrom zu Chlornatrium, welches als weisse Salzkruste die Natriumkugel inkrustirt. Das so gewonnene Chlornatrium ist absolut identisch mit dem mineralischen Kochsalz.

Flüchtige organische Stoffe, zumal wasserstoffreiche, z. B. Terpentinöl, brennen, wenn man sie an der Luft entflammt hat und dann in ein Gefäss mit Chlor bringt, in der Chloratmosphäre weiter. Hierbei verbindet sich aber nur der Wasserstoff der verbrennenden Substanz mit dem Chlor, rauchendeweisse, saure Dämpfe von Chlorwasserstoff gebend, der Kohlenstoff scheidet sich als Russ ab.

Viele organische Substanzen erleiden durch Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Tageslichte chemische Zersetzungen, die sich häufig durch Aenderung der Farbe dem Auge kundgeben. Leitet man Chlor in blaue Indigolösung oder in gewöhnliche Eisendinte, oder versetzt man beide mit Chlorwasser, so werden die Flüssigkeiten gelb, indem neue Verbindungen entstehen. Frische Blumen und durch organische Farbstoffe gefärbte Kattune, mit Chlorwasser übergossen, verlieren schnell ihre Farben, sie werden meist weiss, wir sagen: sie bleichen.

Wir wissen vom Indigo, auch von der Dinte, welche neue chemische Verbindungen durch die Einwirkung von Chlor entstehen, dass das Indigblau durch Chlor in gelbes Chlorisatin sich umwandelt, welches isolirt und krystallisirt erhalten worden ist. In den meisten anderen Fällen, zumal bei den uns noch unbekanntem chemischen Farbstoffen der Blumen, kennen wir die Zersetzungsprodukte derselben durch Chlor eben so wenig, wie die chemische Natur der Farbstoffe selbst.

Die Wirkung des Chlors bei jenen Processen besteht häufig bloss darin, dass dasselbe, in Folge seiner grossen Affinität zum Wasserstoff, ein oder mehrere Wasserstoffatome, unter Bildung von Chlorwasserstoff, der bleichenden organischen Substanz entzieht, und dass dafür in der Regel eben so viele Chloratome, als Wasserstoffatome herausgenommen sind, an deren Stelle eintreten, dieselben substituiren. Dasselbe geschieht bei vielen, nicht farbigen, organischen Verbindungen. So wird die bekannte farblose Carbolsäure durch Chlor ausserordentlich leicht in einfach-, zweifach- und gar dreifach-gechlorte Carbolsäure umgewandelt.

Mitunter wirkt das Chlor bloss oxydirend. Wir haben vorhin gelernt, dass Chlor das Wasser im Sonnenlichte unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und von Sauerstoff zersetzt. Sind nun gleichzeitig leicht oxydirbare Stoffe zugegen, — und zu diesen gehören viele organische Farbstoffe —, so erfahren dieselben durch den vom Chlor aus dem Wasser frei gemachten Sauerstoff eine

Oxydation. — In den meisten Fällen, so bei Umwandlung des Indigblaus in Chlorisatin, unterliegen die bleichenden Stoffe beiden Processen zugleich.

Die bleichenden Eigenschaften des Chlors haben demselben eine mehrfache praktische Verwendung verschafft. Die graue Leinwand, welche man früher dadurch bleichte, dass man sie, wochenlang auf grünen Rasenflächen ausgebreitet, und häufig mit Wasser genässt, dem Sonnenlichte aussetzte, wird in weniger Stunden, als zu jenem Verfahren Wochen erforderlich sind, durch Chlor gebleicht; nur verwendet man in der Praxis gewöhnlich nicht das Chlorgas selbst, sondern eine leicht Chlor ausgebende Verbindung desselben, den für die Gesundheit ungefährlicher zu handhabenden Chlorkalk, auch Bleichkalk genannt. — Bedruckte Papiere oder Kupferstiche, welche mit der Zeit Flecke, sogenannte Rostflecke, bekommen haben, verlieren dieselben und werden schneeweiss, wenn man sie kurze Zeit in frisch bereitetes reines Chlorwasser eintaucht. — Die Druckerschwärze, wie die Schwärze der Kupferstiche, welche aus Kohle (Kienruss) besteht, wird nicht von Chlor afficirt. Mit Dinte beschriebene Papiere dagegen werden durch Chlor total gebleicht, die schwarzen Schriftzüge verschwinden.

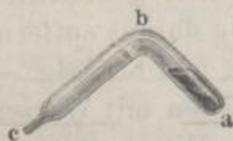
In allen Fällen, wo Chlor oder Chlorkalk zum Bleichen irgend welcher Stoffe verwendet wird, ist Sorge zu tragen, dass das denselben nachher noch mechanisch adhärende Chlor vollständig entfernt und unwirksam gemacht werde. Mit Chlor gebleichte Leinwand oder Papier halten durch Flächenanziehung in ihren Fasern Chlor so hartnäckig zurück, dass dasselbe auch durch oft wiederholtes Auswaschen mit Wasser nicht ganz entfernt werden kann. — Dieses Chlor ist an und für sich vielleicht unschädlich, aber da es die Eigenschaft hat, am Lichte das Wasser zu zersetzen und mit dem Wasserstoff desselben Salzsäure zu erzeugen, und da diese die Pflanzenfaser stark angreift, so werden die mit Chlor gebleichten Pflanzenstoffe, wenn das Chlor nicht sehr sorgfältig daraus entfernt war, durch die hernach gebildete Salzsäure mürbe und brüchig. — Das den gebleichten Stoffen, auch nach dem Waschen mit Wasser, noch adhärende Chlor wird durch chemische Mittel entfernt. Man wählt dazu leicht oxydirbare, selbst unschädliche Verbindungen, wie schwefligsauren Kalk oder unterschwefligsaures Natron in wässrigen Lösungen. Ersterer verwandelt sich mit dem Chlor bei

Gegenwart von Wasser in schwefelsauren Kalk (Gyps), letzteres Salz in schwefelsaures Natron. Eine nach dem Bleichen mit diesen Stoffen behandelte und darnach wiederholt mit Wasser gewaschene Leinwand ist schöner und dauerhafter als die, welche durch sogenannte Rasenbleiche gebleicht war.

Die Eigenschaft des Chlors, organische und besonders organisirte Stoffe zu zersetzen oder chemisch zu verändern, hat diesem Element noch eine andere praktische Verwendung verliehen. Das Chlor wirkt als kräftiges Desinfectionsmittel, es zerstört die contagiösen, miasmatischen Stoffe, welche in der Luft verschlossener Räume sich ansammeln, wo Kranke, zumal mit ansteckenden Krankheiten, liegen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass in den Krankensälen die Luft reiner, dass sie gesunder wird, wenn man darin von Zeit zu Zeit kleine Mengen Chlor verdunstet. Man erreicht das am Besten dadurch, dass man in die betreffenden Räume auf irdenen Tellern kleine Mengen Chlorkalk stellt und mit gewöhnlichem Essig benetzt, welcher daraus langsam Chlor frei macht.

**Chlorhydrat:**  $\text{Cl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Wasser, welches bei gewöhnlicher Temperatur nur etwas mehr als das Doppelte seines Volums Chlors absorhirt, nimmt bei  $0^\circ$  grosse Mengen davon auf, und bildet damit eine chemische Verbindung von obiger Zusammensetzung. Dieselbe scheidet sich durch Einleiten von Chlor in eiskaltes Wasser als krystallinische Blättchen von grünlichgelber Farbe aus, wodurch zuletzt die ganze Flüssigkeit zu einem Magma gesteht. Sie lassen sich bei Winterkälte abfiltriren und durch Auspressen von anhängendem Wasser befreien. — Wenige Grade über  $0^\circ$  zerfällt das Chlorhydrat wieder in seine Bestandtheile. Diese Eigenschaft desselben bietet ein einfaches Mittel, liquides Chlor darzustellen. Man presst Chlorhydrat in das untere, geschlossene Ende

Fig. 20.



einer starken in Kältemischung getauchten Glasröhre, schichtet darüber Stücke von Chlorcalcium, biegt dieselbe dann, wie Fig. 20 zeigt, in der Mitte, und schmilzt das andere offene Ende bei *c* zu. Wird nun der Schenkel *c* in Kältemischung getaucht und der Schenkel *a* gelinde erwärmt, so condensirt sich das frei gewordene

Chlor in *c* zu einem gelben Liquidum, während das Wasser vom Chlorcalcium zurückgehalten wird.

## Chlorwasserstoff.

Syn.: Chlorwasserstoffsäure; Salzsäure. — Zusammensetzung:  $\text{HCl}$ . — Kommt in der Natur unter den gasigen Educten der Vulkane vor.

Die Chlorwasserstoffsäure ist ein farbloses, an der Luft rauchendes Gas von stechend saurem Geruch und Geschmack, und von stark saurer Reaction; sie hat 1.26 specif. Gewicht, ist nicht brennbar, lässt sich durch einen Druck von 25 Atmosphären bei  $-4^{\circ}$  zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten. Von Wasser wird sie in grosser Menge absorhirt und bildet damit die gewöhnliche wässrige Salzsäure.

Die Chlorwasserstoffsäure entsteht durch unmittelbare Vereinigung von Chlor und Wasserstoff, unter starker Wärmeentwicklung resp. Explosion, wenn man das Gemisch annähernd gleicher Volume den directen Sonnenstrahlen aussetzt oder durch einen elektrischen Funken auf die Verbrennungstemperatur bringt. Wird eine Medicinflasche im Dunkeln über Wasser zur Hälfte mit Wasserstoff und dann mit Chlor gefüllt, darauf fest verkorkt und bei klarem Himmel aus dem Schatten etwa eines Hauses in die Luft geworfen, so erfolgt Vereinigung beider Gase unter pistolenschussartiger Explosion und Zertrümmerung des Glases in dem Moment, wo der erste Sonnenstrahl darauf fällt. Langsamer erfolgt die Vereinigung bei zerstreutem Tageslichte. Dieses bewirkt nur dann plötzliche Verbindung der beiden Gase unter Explosion, wenn dieselben genau zu gleichen Volumen im Dunkeln gemischt waren. Man gewinnt eine solche Mischung gleicher Volume, wenn man starke wässrige Salzsäure unter Anwendung von zwei Kohlenzylindern als Elektroden elektrolytisch zersetzt, und das Gasgemisch sammelt, nachdem die Gasentwicklung so lange Zeit angedauert hat, dass alle Luft aus der Flüssigkeit und der porösen Kohle ausgetrieben und die Flüssigkeit mit Chlorgas gesättigt ist.

Wenn 1 Volum Chlor sich mit 1 Volum Wasserstoff verbindet, so erfolgt nicht, wie bei der Vereinigung von Sauerstoff mit Wasserstoff, eine Verdichtung, sondern es resultiren zwei Volume Chlor-

wasserstoff. Ein Volum des letzteren besteht demnach aus  $\frac{1}{2}$  Volum Chlor und  $\frac{1}{2}$  Volum Wasserstoff. Hieraus berechnet sich das specifische Gewicht des Chlorwasserstoffs zu 1.26, welche Zahl mit dem durch das Experiment gefundenen specifischen Gewichte übereinstimmt:

1 Volum Chlor . . . . .	2.450
1 Volum Wasserstoff . . . . .	0.069
2 Volume Chlorwasserstoff . . . . .	2.519
1 Volum Chlorwasserstoff . . . . .	1.26

Aus diesen Volumgewichten lässt sich leicht auch die procentische Gewichtszusammensetzung der Chlorwasserstoffsäure berechnen, nämlich:

$$\begin{array}{rcl}
 2.519 : 2.45 & = & 100 : x \qquad x \text{ (Cl)} \quad 97.26 \\
 2.519 : 0.069 & = & 100 : y \qquad y \text{ (H)} \quad 2.74 \\
 & & \hline
 & & 100.00
 \end{array}$$

100 Gewichtstheile Chlorwasserstoff enthalten demnach nicht ganz 3 Gewichtstheile Wasserstoff. Eine so geringe Gewichtsmenge Wasserstoff genügt, um einer mehr als 35fachen Gewichtsmenge Chlor durch chemische Vereinigung so ganz andere Eigenschaften zu geben!

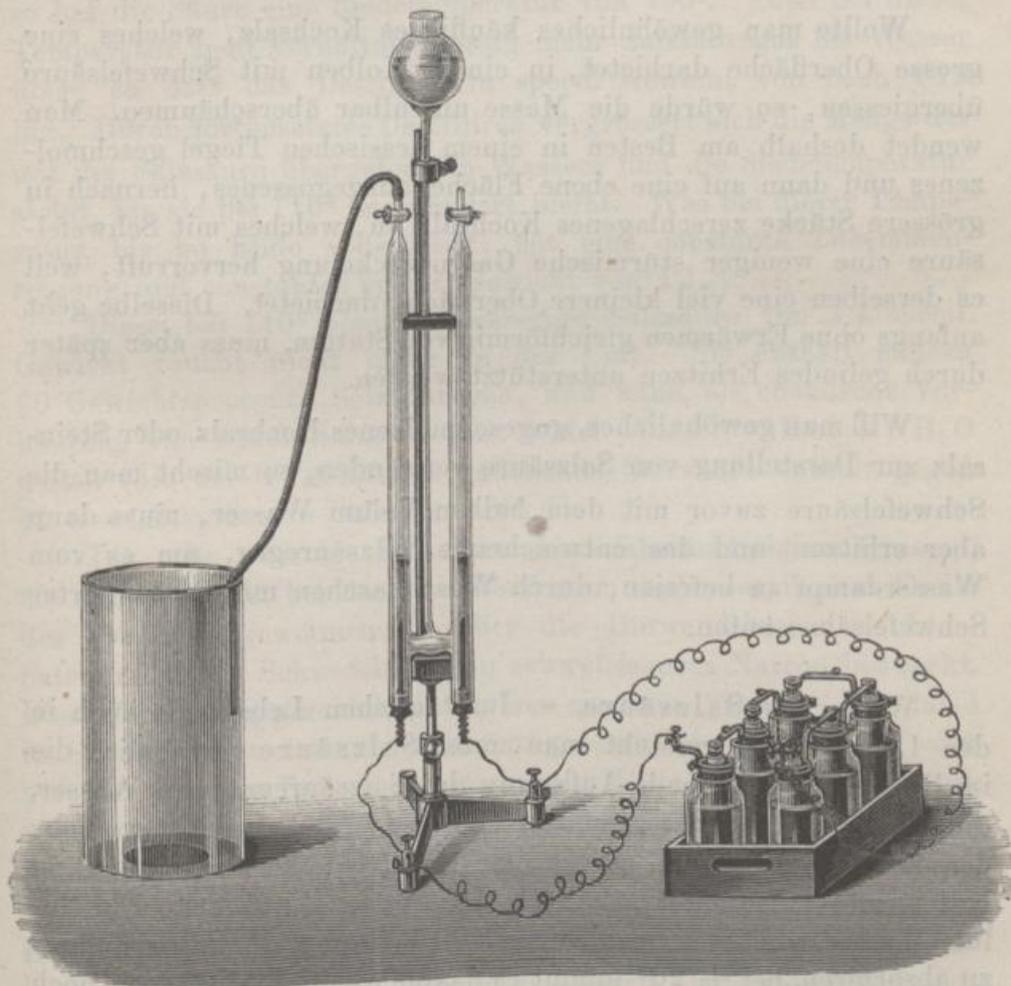
Dass in der Chlorwasserstoffsäure Chlor und Wasserstoff zu gleichen Volumen enthalten sind, lässt sich am Besten durch elektrolytische Zersetzung derselben darthun. Der zu benutzende elektrolytische Apparat, Fig. 21, hat folgende Construction:

Zwei oben mit Hahn verschliessbare Glasröhren von gleichem Caliber communiciren unten durch ein horizontal angesetztes Röhrenstück, und durch dieses weiterhin mit einer dritten verticalen Röhre, welche oben zu einer Kugel erweitert ist. In die zwei ersten Röhren sind von unten mittelst gut schliessender Gummistopfen Kohlencylinder wasserdicht eingesetzt, welche mit den Polen einer Bunsen'schen galvanischen Batterie in leitender Verbindung stehen. Die beiden Röhren mit geöffneten Hähnen werden mit starker Salzsäure (oder einem Gemisch von Salzsäure und concentrirter Kochsalzlösung) durch das dritte, oben kugelförmig erweiterte Rohr fast ganz gefüllt. — Bei und nach Beginn der Elektrolyse bleiben beide Hähne geraume Zeit offen, um der Flüssigkeit in dem Rohre, wo das Chlor frei wird, Zeit zu lassen,

sich ganz mit Chlor zu sättigen. Um nicht von dem entweichenden Chlor belästigt zu werden, wird dasselbe mittelst aufgesetzten Gummischlauchs in den über ein Saugrohr gestürzten Cylinder abgeleitet.

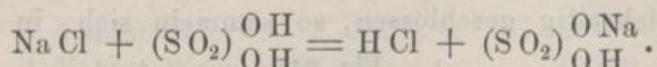
Werden schliesslich unter Fortsetzung der Elektrolyse beide Hähne gleichzeitig geschlossen, so sammeln sich, in der einen

Fig. 21.



Röhre Chlor und in der andern Wasserstoff, zu gleichen Volumen an, so dass die beiden Flüssigkeitssäulen von Anfang bis zu Ende im Niveau stehen. Die durch die Gase verdrängte Flüssigkeit steigt in der dritten Röhre hinauf und sammelt sich in der Kugel an. — Hieraus erhellt, dass die Chlorwasserstoffsäure das Chlor und den Wasserstoff zu gleichen Volumen enthält.

Zur Darstellung grösserer Mengen reinen Chlorwasserstoffgases dient fast ausschliesslich das Chlornatrium. Dieses Salz, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, liefert ohne Erwärmen, schon bei gewöhnlicher Temperatur, Ströme von Salzsäuregas, daneben entsteht saures schwefelsaures Natron:



Wollte man gewöhnliches käufliches Kochsalz, welches eine grosse Oberfläche darbietet, in einem Kolben mit Schwefelsäure übergiessen, so würde die Masse unfehlbar überschäumen. Man wendet deshalb am Besten in einem hessischen Tiegel geschmolzenes und dann auf eine ebene Fläche ausgegossenes, hernach in grössere Stücke zerschlagenes Kochsalz an, welches mit Schwefelsäure eine weniger stürmische Gasentwicklung hervorruft, weil es derselben eine viel kleinere Oberfläche darbietet. Dieselbe geht anfangs ohne Erwärmen gleichförmig von Statten, muss aber später durch gelindes Erhitzen unterstützt werden.

Will man gewöhnliches, ungeschmolzenes Kochsalz oder Steinsalz zur Darstellung von Salzsäure verwenden, so mischt man die Schwefelsäure zuvor mit dem halben Volum Wasser, muss dann aber erhitzen und das entweichende Salzsäuregas, um es vom Wasserdampf zu befreien, durch Waschflaschen mit concentrirter Schwefelsäure leiten.

Wässrige Salzsäure. — Im täglichen Leben wie auch in den Laboratorien versteht man unter Salzsäure gewöhnlich die im Handel vorkommende Auflösung des Salzsäuregases in Wasser, die wässrige Chlorwasserstoffsäure. Diese wird dadurch gewonnen, dass man reines Salzsäuregas in raschem Strome so lange in kalt zu haltendes Wasser leitet, als noch Absorption stattfindet. Ein Volum Wasser von 0° vermag gegen 500 Volume Chlorwasserstoffgas zu absorbiren, bei + 20° nimmt es davon weniger, aber doch noch über das 400fache seines Volums auf. — Bei dieser Absorption findet beträchtliche Wärmeentwicklung statt, theils in Folge der chemischen Verwandtschaft des Gases zum Wasser, theils in Folge des Uebergangs vom gasigen Zustande in den flüssigen. Es muss daher gut abgekühlt werden, zumal wenn man eine kalt gesättigte wässrige Salzsäure erzielen will.

Dieselbe raucht an der Luft und hat den Geruch des Salzsäuregases. Auch bei sehr starker Verdünnung mit Wasser schmeckt und reagirt sie sauer.

Die bei 0° mit Chlorwasserstoff vollkommen gesättigte, rauchende Salzsäure hat 1·21 specif. Gewicht. Durch Erhitzen giebt sie reichliche Mengen feuchtes Salzsäuregas aus, während das specif. Gewicht abnimmt. Wenn dasselbe nur noch 1·145 beträgt, so hat die Säure eine Siedetemperatur von 100°. Auch bei dieser Temperatur geht verhältnissmässig mehr Salzsäuregas als Wasser über, so dass das Destillat ein specif. Gewicht von noch 1·19 hat. Durch fortgesetztes Destilliren vergrössert sich die Menge des mit der Salzsäure übergehenden Wassers und die Siedetemperatur steigt, bis sie bei 110° unverändert bleibt. Was bei dieser Temperatur bis zu Ende abdestillirt, hat eine constante Zusammensetzung und constantes specif. Gewicht von 1·1.

Diese, bei 110° siedende wässrige Salzsäure von 1·1 specif. Gewicht raucht nicht mehr an der Luft. Sie enthält nahezu 20 Gewichtsprocente Salzsäuregas, und kann als chemische Verbindung von 1 Mol. Salzsäure mit 8 Mol. Wasser =  $\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O}$  gelten (die bei 0° gesättigte rauchende Salzsäure enthält gegen 40 Gewichtsprocente Chlorwasserstoff).

Die rohe wässrige Salzsäure wird fabrikmässig im Grossen, als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation und zwar in dem Theile des Processes gewonnen, welcher die Umwandlung des Chlornatriums durch Schwefelsäure in schwefelsaures Natron bezweckt. Diese Zersetzung geschieht in grossen eisernen Pfannen. Das dabei in Strömen entweichende Salzsäuregas wird in halb mit Wasser gefüllte thönerne Ballons von mehreren Hektolitern Inhalt geleitet, welche mit einander so communiciren, dass das im ersten Ballon unabsorbirt gebliebene Gas in den zweiten, dritten u. s. f. eintritt.

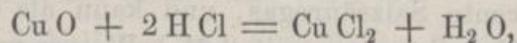
Die so gewonnene rohe Salzsäure des Handels raucht an der Luft, und hat meist ein specif. Gewicht von 1·16, was einem Gehalte von ungefähr 33 Gewichtsprocenten Chlorwasserstoff entspricht. Sie ist gewöhnlich gelb gefärbt durch etwas Eisenchlorid, und enthält ausserdem kleine Mengen Chlornatrium, schwefelsaures Natron, und stets arsenige Säure, wenn die zur Zersetzung des Chlornatriums benutzte Schwefelsäure arsenhaltig war. Der Gehalt an arseniger Säure giebt sich durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser zu erkennen, welches in arsenhaltiger Salzsäure

eine Trübung oder einen Niederschlag von gelbem Schwefelarsen hervorbringt.

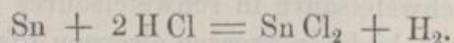
Die rohe käufliche arsenfreie Salzsäure ist zur Darstellung von Chlor und in allen Fällen verwendbar, wo nicht gerade absolut reine Säure benutzt werden muss. Sie lässt sich mit Vortheil auch zur Gewinnung der chemisch reinen nicht rauchenden farblosen Salzsäure von 1·1 specif. Gewicht verwenden, indem man sie in einer Glasretorte erhitzt, und die Vorlage mit so viel reinem Wasser füllt, als nöthig ist, um das anfangs übergehende Chlorwasserstoffgas zu absorbiren.

Wenn man etwa nur  $\frac{3}{4}$  der ganzen Flüssigkeit abdestillirt, so bleiben die fremden Beimengungen in der Retorte zurück.

Die Salzsäure ist eine der stärkeren unorganischen Säuren, treibt die meisten anderen Säuren aus ihren Verbindungen aus. Sie bildet mit den Metalloxyden Wasser und lösliche Metallchloride, z. B.



zersetzt in gleicher Weise manche Schwefelmetalle, z. B. Schwefel-eisen und Schwefelantimon unter Entbindung von Schwefelwasserstoff und dient als Lösungsmittel für viele Metalle. Zinn, welches von Salpetersäure oxydirt, aber nicht gelöst wird, löst sich in Chlorwasserstoffsäure leicht unter Bildung von Zinnchlorür und Wasserstoff:



Mit Superoxyden erzeugt sie Chlor.

### Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff.

Die chemische Verwandtschaft des Chlors zum Sauerstoff ist so gering, dass beide direct noch nicht haben vereinigt werden können. Nur wenn das eine Element mit dem anderen im nascirenden Zustande zusammentrifft, entstehen Oxyde des Chlors, meist mit sauren Eigen-

schaften. Während Chlor und Wasserstoff nur in einem einzigen Verhältnisse sich vereinigen, existiren nicht weniger als fünf Sauerstoffverbindungen des Chlors, fünf Chlorsäuren. Einige der letzteren sind als Anhydride bekannt, andere nur in Verbindung mit Basen, als Salze, oder auch als Säurehydrate. Diese Chlorsäuren sind, allenfalls mit Ausnahme der Ueberchlorsäure, sehr unbeständig, und zerfallen leicht, meist unter Explosion, in ihre Bestandtheile. Wir unterscheiden folgende Oxyde des Chlors, in denen dasselbe als ein-, drei-, vier-, fünf- und siebenwerthiges Element auftritt. Das Chlor ist

einwerthig	in der	unterchlorigen Säure	$\text{ClO H}$
dreiwertig	" "	chlorigen Säure	$(\text{ClO}) \text{O H}$
vierwertig	" "	Unterchlorsäure	$\text{ClO}_2$
fünfwertig	" "	Chlorsäure	$(\text{ClO}_2) \text{O H}$
siebenwertig	" "	Ueberchlorsäure	$(\text{ClO}_3) \text{O H}$

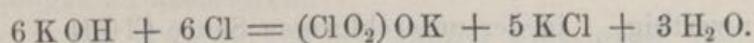
### Chlorsäure.

Zusammensetzung:  $(\text{ClO}_2) \text{O H}$ . — Das Chlorsäurehydrat ist nur in wässriger Lösung bekannt. Man gewinnt dasselbe durch Fällen der wässrigen Lösung des Kalisalzes mit wässriger Kieselfluorwasserstoffsäure im Ueberschuss. Die vom unlöslichen, gallertartigen Kieselfluorkalium abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Entfernung der darin vorhandenen Kieselfluorwasserstoffsäure mit Aetzbarytlösung neutralisirt; aus der vom unlöslichen Kieselfluorbarium filtrirten Lösung krystallisirt beim Verdunsten ehlorsaurer Baryt. Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes fällt man den Baryt mit verdünnter Schwefelsäure, die zuletzt tropfenweise zugesetzt wird, bis ein weiterer Tropfen keine Trübung mehr bewirkt. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte saure Lösung der Chlorsäure muss, ohne zu erwärmen, im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft werden, weil sie sich schon über  $40^\circ$  zersetzt.

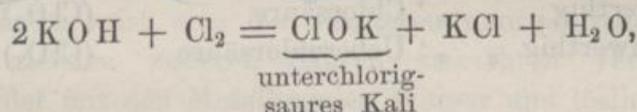
Man erhält sie so als saures, dickflüssiges Liquidum, welches noch nicht hat zum Krystallisiren gebracht werden können. Dasselbe enthält etwa 40 Proc. Chlorsäurehydrat. Bei weiterem Eindunsten tritt Zersetzung ein.

Beständiger als das Chlorsäurehydrat sind die chlorsauren Salze, von denen hauptsächlich das Kalisalz bekannt ist und Verwendung findet. Diese Salze entstehen, wenn in alkalischer Lösung nascirender Sauerstoff mit Chlor zusammentrifft. Man erhält das

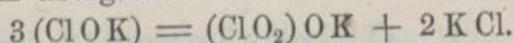
Chlorsaure Kali:  $(\text{ClO}_2)\text{OK}$  in reichlicher Menge dadurch, dass man in ziemlich concentrirte, heisse, wässrige Kalilauge Chlor einleitet <sup>1)</sup>. Die Produkte sind chlorsaures Kali, Chlorkalium und Wasser, von denen ersteres beim Erkalten vorzugsweise auskrystallisirt. Jener Process verläuft nach folgender Gleichung:



Wahrscheinlich bildet sich im ersten Stadium der Reaction neben Chlorkalium unterchlorigsaures Kali:



welches in der heissen Lösung gleich weiter in chlorsaures Kali und Chlorkalium übergeht:



Jenes auskrystallisirte chlorsaure Kali hält immer noch mehr oder weniger Chlorkalium beigemengt, kann aber, als in kaltem Wasser schwerer lösliches Salz, durch wiederholtes Umkrystallisiren leicht und vollkommen davon getrennt werden.

Ob es von Chlorkalium vollkommen frei ist, lässt sich durch Zusatz von ein paar Tropfen salpetersaurem Silber zu seiner wässrigen Lösung leicht erkennen. Ist Chlorkalium beigemengt, so entsteht ein weisser, in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag (oder Trübung) von unlöslichem Chlorsilber ( $\text{AgCl}$ ). In der Lösung von reinem chlorsaurem Kali erzeugt salpetersaures Silber keine sichtbare Veränderung, weil chlorsaures Silber in Wasser löslich ist.

Das chlorsaure Kali krystallisirt in dünnen, irisirenden Blättchen ohne Krystallwasser. — Dieses Salz kann unmittelbar auch durch Oxydation von Chlorkalium dargestellt werden, nämlich durch elektrolytische Zersetzung einer concentrirten wässrigen

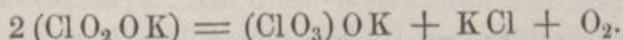
<sup>1)</sup> Das Zuleitungsrohr muss sehr weit sein, damit es durch das gebildete chlorsaure Kali nicht verstopft wird.

Chlorkaliumlösung, wenn man Platinbleche zu Elektroden nimmt. Der hier am positiven Pole nascirende Sauerstoff oxydirt das an demselben Pole gleichzeitig frei werdende Chlor zu Chlorsäure.

Das chlorsaure Kali findet Verwendung zur Darstellung des Sauerstoffs. Da das Chlor zum Sauerstoff nur geringe Verwandtschaft hat, so kommt es, dass das trockne Salz durch Erhitzen leicht in Chlorkalium und Sauerstoff zerfällt (s. S. 13).



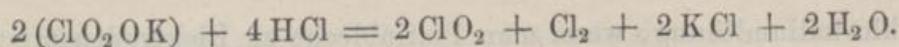
Chlorkalium und Sauerstoff sind die Endprodukte dieser Zersetzung. Im ersten Stadium derselben bildet sich überchlorsaures Kali  $(\text{ClO}_3)\text{OK}$ , und zwar in so reichlicher Menge, dass man sich dieses Processes zu seiner Darstellung mit Vortheil bedient.



Wird stärker erhitzt, so zerfällt auch dieses in Chlorkalium und Sauerstoff.

In Folge der geringen Verwandtschaft des Chlors zum Sauerstoff wirkt die Chlorsäure des chlorsauren Kalis stark oxydirend, ähnlich wie die Salpetersäure des Salpeters. — Glühende Kohlen, mit gepulvertem chlorsaurem Kali bestreut, verbrennen auf Kosten des Sauerstoffs dieses Salzes mit lebhafter Feuererscheinung. — Ein Gemenge von gepulvertem trockenem Schwefel und chlorsaurem Kali verpufft nicht nur beim Erhitzen, sondern auch durch kräftigen Schlag, ja schon durch Zusammenreiben in einer Porcellanschale, durch die beim Reiben erzeugte Wärme. Es ist daher geboten, mit solchen Mischungen, zumal wenn dieselben noch Kohlepulver beigemischt enthalten, sehr vorsichtig umzugehen. Kleine Mengen jener Substanzen mischt man am Besten mit der Hand. Ein Schiesspulver, welches statt des Salpeters chlorsaures Kali enthält, also die Mischung von Kohle, chlorsaurem Kali und Schwefel, ist so explosiv, dass damit geladene Geschütze bei der Zündung zerspringen. Man hat deshalb diese Verwendung des chlorsauren Kalis ganz aufgegeben.

Chlorsäure und Chlorwasserstoffsäure wirken schon in verdünnter wässriger Lösung zersetzend auf einander ein in der Weise, dass der Sauerstoff der Chlorsäure den Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure zu Wasser oxydirt, und Chlor nebst Unterchlorsäure entstehen. Derselbe Process vollzieht sich durch Vermischen von wässriger Salzsäure mit einer Lösung von chlorsaurem Kali:



Unterchlorsäure.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt sehr energisch auf chlorsaures Kali ein. Die dadurch freigemachte Chlorsäure zersetzt sich sofort in Sauerstoff und braunrothes Gas von Unterchlorsäure, welche dann unter Detonationen weiter in Sauerstoff und Chlor zerfällt.

Die Chlorsäure ist eine einbasische Säure, alle ihre Salze sind in Wasser löslich.

### Ueberchlorsäure.

Zusammensetzung:  $(\text{ClO}_3)\text{OH}$ . — Sie ist eine farblose, bei  $-34^\circ$  noch nicht erstarrende Flüssigkeit von 1.78 specif. Gewicht, welche an feuchter Luft raucht, und sich beim Vermischen mit Wasser erhitzt. Man gewinnt sie durch Destillation von überchlorsaurem Kali mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure.

Dieses Salz wird, wie schon S. 127 besprochen, durch Erhitzen von chlorsaurem Kali erhalten. Man hört mit dem Erhitzen auf, wenn die geschmolzene Masse, nachdem daraus bei mässiger Temperatur Sauerstoff unter Aufschäumen eine Zeit lang sich entwickelt hat, dickflüssiger und zuletzt teigartig wird, was bei nicht gesteigerter Temperatur zu dem Zeitpunkte geschieht, wo der grösste Theil des chlorsauren Kalis in überchlorsaures Salz und Chlorkalium umgewandelt ist. Da letzteres in kaltem Wasser noch schwerer löslich ist, als das chlorsaure Kali und als Chlorkalium, so ist es durch Auflösen der geschmolzenen Masse in heissem Wasser und Krystallisiren leicht rein zu erhalten. Es bedarf 70 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur zur Lösung, krystallisirt daraus in rhombischen Säulen.

Durch Erhitzen des reinen überchlorsauren Kalis mit etwa der vierfachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte geht die Ueberchlorsäure, gewöhnlich gelb gefärbt, als ölige Flüssigkeit in die Vorlage über. Dieselbe erhitzt sich beim Vermischen mit wenig Wasser, und liefert damit ein krystallisirendes

Hydrat von der Zusammensetzung  $(\text{ClO}_3)\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln. Bei  $110^\circ$  erleidet es Zersetzung in Ueberchlorsäurehydrat, welches überdestillirt, und in ein Hydrat mit 2 Molecülen Wasser  $(\text{ClO}_3)\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$ , welches als ölige, erst bei  $203^\circ$  siedende Flüssigkeit in der Retorte zurückbleibt.

Aus Obigem erhellt, dass die Ueberchlorsäure, obgleich sie mehr Sauerstoff enthält, als die Chlorsäure, doch viel beständiger ist, als diese. Das zeigt sich auch in ihrem Verhalten gegen wässrige Salzsäure. Während chlorsaures Kali beim Uebergiessen mit Salzsäure Chlor und Unterchlorsäure entwickelt, bleibt ein Gemisch von überchlorsaurem Kali (oder von Ueberchlorsäure) und Salzsäure unverändert. Auf diese Weise kann man leicht erkennen, ob krystallisirtes überchlorsaures Kali noch chlorsaures Kali beigemischt enthält. Auch wenn die Beimengung von letzterem sehr gering ist, nimmt die darauf gegossene farblose Salzsäure gelbe Farbe an, und riecht deutlich nach Chlor.

Durch Erhitzen zerfällt das überchlorsaure Kali, eben so wie das chlorsaure Salz, in Chlorkalium und Sauerstoff, nur bedarf es zu dieser Zersetzung höherer Temperatur, als zu der des chlorsauren Kalis. Glühende Kohle wird davon unter starker Wärme- und Licht-Entwickelung oxydirt.

Die freie Säure wirkt auf verschiedene organische Körper lebhaft ein und oxydirt dieselben, oft unter Explosion.

Die Ueberchlorsäure ist eine einbasische Säure, alle ihre Metallsalze sind in Wasser löslich.

### Unterchlorsäure.

Zusammensetzung:  $\text{ClO}_2$ . — Sie ist nur als Anhydrid bekannt, auch sind Salze, überhaupt Verbindungen derselben noch nicht dargestellt.

Die Unterchlorsäure ist eine sehr gefährlich zu handhabende, äusserst explosive Substanz. Sie bildet sich, zugleich mit Ueberchlorsäure, wenn man in einem Röhrchen Stücke von geschmolze-

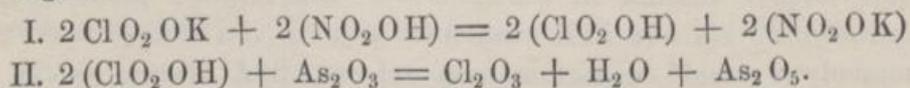
nem chlorsaurem Kali mit chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure übergießt und im Wasserbade höchstens bis 40° erwärmt. Sie entweicht dabei als dunkelgelbes bis rothbraunes Gas von starkem Geruch, welches häufig schon bei dieser Temperatur unter Explosion sich zersetzt. In Kältemischung verdichtet sich das Gas zu einer rothen Flüssigkeit, welche bei circa 9° siedet.

### Chlorige Säure.

Zusammensetzung:  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ . — Das Hydrat der chlorigen Säure ist noch nicht dargestellt. Ihre Salze sind nach der allgemeinen Formel  $(\text{ClO})\text{OM}$  zusammengesetzt. Demnach ist die chlorige Säure eine einbasische Säure.

Das Chlorigsäureanhydrid ist ein gelbes Gas von starkem, dem des Chlors ähnlichem Geruch, von 4,11 specif. Gewicht, greift wie dieses die Respirationsorgane heftig an, bleicht stärker als Chlor. Wasser löst davon das 10fache Volum, und nimmt dadurch stark gelbe Farbe an. Diese Lösung erzeugt auf der Haut gelbe Flecke.

Man erhält die chlorige Säure leicht aus der Chlorsäure dadurch, dass man dieser in verdünnter wässriger Lösung Sauerstoff entzieht. Um die Chlorsäure aus dem Kalisalz frei zu machen, wählt man am Besten verdünnte Salpetersäure, und zur Desoxydation arsenige Säure. Der Process verläuft nach folgenden Gleichungen:



Zur Darstellung der chlorigen Säure übergießt man in einer Retorte ein Gemenge von 3 Thln. fein gepulverter arseniger Säure und 12 Thln. gepulverten chlorsauren Kalis mit einem Gemisch von 18 Thln. ganz reiner Salpetersäure von 1·33 specif. Gewicht und 24 Thln. Wasser. Nach gelindem Erwärmen beginnt die Reaction, die flüssige Masse färbt sich intensiv gelb, und gelbes chlorigsäures Gas entweicht in reichlicher Menge. Durch Chlorcalcium getrocknet, und auf den Boden eines Cylinders geleitet,

verdrängt es daraus die leichtere atmosphärische Luft. Es wird bei  $-18^{\circ}$  zu einem rothbraunen dünnflüssigen Liquidum verdichtet, welches wenige Grade über  $0^{\circ}$  siedet.

Die chlorige Säure ist eine leicht zersetzbare Substanz, sie zerfällt schon über  $50^{\circ}$  unter Explosion in ihre Bestandtheile. Es ist daher geboten, bei ihrer Darstellung und überhaupt beim Experimentiren mit diesem Gas Vorsicht anzuwenden, auch nicht zu grosse Mengen davon auf ein Mal zu bereiten.

In wässriger Lösung verbindet sie sich, obwohl langsam, mit Basen zu meist in Wasser löslichen Salzen, die sich beim Eindampfen der Lösungen leicht in Gemenge von chlorsauren Salzen und Chlormetallen zersetzen. Das Bleisalz, durch Vermischen der Lösung des Kalisalzes mit essigsauerm Blei erhalten, setzt sich in gelben Blättchen ab.

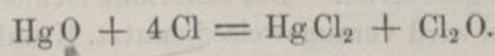
Unterchlorige Säure.

*g. Gmelin, 1900 I, S. 52. Mol. Gew. 87 (100 Vol.  $\checkmark$  0° siedet, kaltemoerflüssig.)*

Zusammensetzung:  $\text{Cl}_2\text{O}$ . — Das Säurehydrat ist nicht bekannt, auch sind reine Salze der Säure nicht dargestellt.

Das Unterchlorigsäureanhydrid ist ein gelbes, dem Chlor ähn-  $\text{Cl}_2\text{O}_2$   
lich riechendes Gas von 2.97 specif. Gewicht, verdichtet sich unter  $\text{Cl(OH)}$   
 $-20^{\circ}$  zu einer blutrothen Flüssigkeit, welche bei gegen  $-17^{\circ}$   
siedet. Die Verbindung ist sehr unbeständig und zerlegt sich  
in der Wärme, die flüssige Substanz oft schon durch heftige Er-  
schütterung, unter Detonation in ihre Bestandtheile. Ihre Dar-  
stellung und Behandlung erheischt deshalb grosse Vorsicht. Wasser *flüchtig*  
löst von dem Gas das 200fache seines Volums auf. *180° siedet*

Man gewinnt dieselbe durch Behandeln von Quecksilberoxyd mit Chlor:

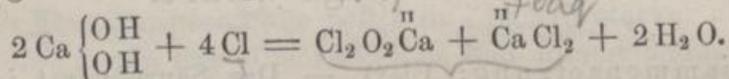


Hierzu eignet sich nicht das gewöhnliche rothe Quecksilberoxyd, sondern nur das aus Quecksilberchlorid mit Natronlauge gefällte gelbe Oxyd, aber auch nur dann, wenn es zuvor eine Zeit lang auf  $300^{\circ}$  erhitzt war, wodurch es dichter wird. — Leitet man über solches in einer langen, gut abgekühlten, Röhre befind-

liches Quecksilberoxyd ganz reines und trocknes Chlorgas im langsamen Strome, so wird dasselbe verschluckt und das zugleich mit Quecksilberchlorid entstehende Unterchlorigsäureanhydrid entweicht.

Von den Salzen der unterchlorigen Säure ist das bekannteste und wichtigste das unter dem Namen Chlorkalk, Bleichkalk, in dem Handel befindliche Produkt, welches in grossen Massen fabrikmässig dargestellt, und hauptsächlich zum Bleichen benutzt wird. Dieser Chlorkalk, nicht zu verwechseln mit Chlorcalcium, ist keine einfache chemische Verbindung, sondern der Hauptsache nach ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium.

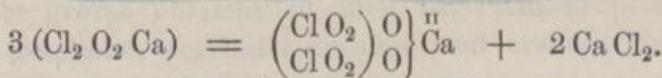
Die Darstellung desselben geschieht auf die Weise, dass man Chlorgas über trocknes Kalkhydrat, sogenannten gelöschten Kalk, leitet und davon absorbiren lässt. Wenn Nichts mehr absorbirt wird, hat man ein weisses, sich feucht anführendes Pulver, welches schwach nach Chlor und unterchloriger Säure riecht, dessen Zusammensetzung annähernd durch die Formel  $\text{Cl}_2 \text{O}_2 \overset{\text{II}}{\text{Ca}} + \text{Ca} \text{Cl}_2$  sich ausdrücken lässt. Seine Bildung geschieht nach folgender Gleichung:



Aus diesem Salzgemenge den unterchlorigsauren Kalk zu sondern und rein darzustellen, ist nicht gelungen. Die schwächsten Säuren, selbst Kohlensäure, machen daraus die unterchlorige Säure frei, die als sehr unbeständige Verbindung gleich in Chlor und Sauerstoff zerfällt. Auf diesem Verhalten beruhen die bleichenden und zugleich auch die oxydirenden Wirkungen des Chlorkalks. Stoffe, welche gebleicht werden sollen, werden mit in Wasser suspendirtem Chlorkalk getränkt, und nachher der chemischen Wirkung verdünnter Säuren ausgesetzt. Der Effect ist derselbe wie der, welchen man durch Chlorwasser erzielt, ohne dass man dabei in gleichem Maasse den lästigen Chlordämpfen ausgesetzt ist. — Der Chlorkalk ist aus gleichem Grunde sehr geeignet und wird vorzugsweise benutzt, Krankensäle zu desinficiren. Benetzt man Chlorkalk, auf flachen Tellern ausgebreitet, mit wenig verdünnter Essigsäure (Essig), so giebt er langsam Chlor aus.

Uebergiesst man Chlorkalk mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur und filtrirt, so enthält die alkalisch reagirende Lösung neben Chlorcalcium und etwas Aetzkalk eine reichliche Menge

unterchlorigsauren Kalk. Durch Kochen mit Wasser setzt derselbe sich um in chlorsauren Kalk und Chlorcalcium:



unterchlorigs. Kalk      chlorsaurer Kalk

Unterchlorigsaures Kali oder Natron, gleichfalls mit Chlorcalcium und Chlornatrium gemengt, gewinnt man in wässriger Lösung leicht, wenn man in verdünnte Kali- oder Natronlauge in der Kälte Chlorgas einleitet. Der Process verläuft hier eben so wie bei der Darstellung des Chlorkalks. Statt des Aetzkalis oder Aetznatrons kann man auch die wässrigen Lösungen der kohlen-sauren Salze anwenden. Kohlensäure wird hierbei nicht sogleich entwickelt, weil sich doppelt kohlen-saures Salz bildet. Erst im zweiten Stadium der Zersetzung, wenn die Einwirkung des Chlors auf das doppelt kohlen-saure Salz sich erstreckt, wird Kohlensäure in reichlicher Menge frei.

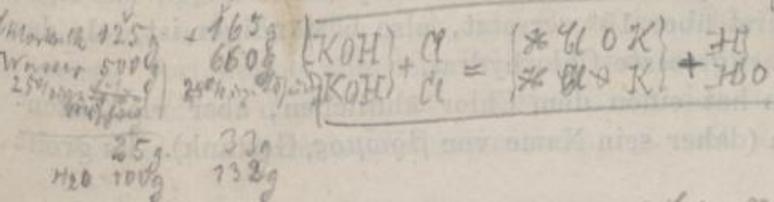
Da die unterchlorige Säure bei ihrer leichten Zersetzbarkeit neben Chlor auch Sauerstoff frei giebt, so dient sie für solche Substanzen, die in wässrigen Lösungen leicht Sauerstoff aufnehmen, als Oxydationsmittel.

Eine Lösung von Chlorkalk oder von unterchlorigsaurem Natron, mit schwefelsaurem Manganoxydul versetzt, erzeugt damit erst weisses unterchlorigsaures Manganoxydul und Manganoxydulhydrat, welche schnell zu braunem Mangansuperoxyd oxydirt werden. Ebenso erzeugt Chlorkalk in der Lösung von salpetersaurem Blei Bleisuperoxyd.

*2-NaOH + Cl<sub>2</sub> = NaO + NaCl*

*f. Göschen, N. 38, 70  
Land Javelle  
Land Labarraque*

*Calciumhypochlorit Ca(OCl)<sub>2</sub> + 4aq = Molgew. 214,5*  
*314,5 (Cl<sub>2</sub>·O<sub>2</sub>·Ca + 4aq) = 42 C O<sub>2</sub>·O<sub>2</sub>·Na<sub>2</sub> + 10aq*  
*219 (Cl<sub>2</sub>·Ca + 6aq) = 21,33 Mol CO<sub>2</sub> = 420,2 Mol CO<sub>2</sub>*  
*Calciumchlorid CaCl<sub>2</sub> + 6aq = Molgew. 119*  
*433,5 + 219 = 652,5*  
*652,5 - 420,2 = 232,3*  
*232,3 + 100 = 332,3*



*35,5g Chlor = 22,32 Liter Raum*  
*In 433,5g Chlorkalk mit 4 Liter Wasser = 4,355 = 142g Chlor = 4,2232 = 178,56 Liter*  
*" 100g " " " 4/4335 = 4,355/4335 = 142/4335 \* 32,73 = 327,2232/4335 = 20,5 Liter Chlor*