

erstoffsäure wird durch schweflige Säure das Tellur als ein dunkelgraues Pulver niedergeschlagen. Schwefelwasserstoff fällt daraus Schwefeltellur. Die tellurige Säure verbindet sich mit Basen zu den tellurigen Säuren Salzen.

Die Tellursäure bildet sich durch Schmelzen von telluriger Säure mit Salpeter, oder indem man in eine Lösung von telluriger Säure in Aetzkali Chlorgas einleitet. Sie kann in zwei Modificationen auftreten, in der einen ist sie krystallisirbar, farblos und in Wasser löslich, in der anderen bildet sie ein gelbes, in Wasser, Säuren und Alkalien unlösliches Pulver. Diese beiden Modificationen der Tellursäure bilden auch zwei Reihen von Salzen.

Tellur-
wasserstoff.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Tellur unter ähnlichen Bedingungen wie Schwefel und Selen zu dem Tellurwasserstoff, TeH , einem dem Schwefel- und Selenwasserstoff sehr ähnlichen, farblosen, stinkenden, giftigen, in Wasser löslichen Gase, welches Lackmus röthet, mit bläulicher Flamme brennbar ist und sich in der wässrigen Lösung allmählich zersetzt. Man erhält es durch Einwirkung von Salzsäure auf Tellurkalium: $(\text{TeK} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{TeH})$.

Mit den Metallen vereinigt sich das Tellur zu Tellurmetallen, deren Charakter dem der Schwefel- und Selenmetalle vielfach analog ist. Die Verbindungen mit Wismuth, Blei, Silber und Gold bilden interessante Mineralien.

C h l o r.

Symb. Cl. Aeq. 35,5. Specif. Gewicht 2,44 (Atmosph. Luft = 1). Tropfbarflüssig 1,38 (Wasser = 1). Absol. Gewicht des Gases 1000 CC. = 1 Litre wiegen bei 0° und 0,76 Mm. B. St. 3,17007 Grm.

Eigen-
schaften.

Das Chlor ist ein Gas, welches sich durch sehr charakteristische Eigenschaften auszeichnet. Es ist nicht, wie die bis nun abgehandelten einfachen Gase: Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, farblos und geruchlos, sondern besitzt eine grünlich gelbe Farbe und einen durchdringenden, erstickenden Geruch. Es übt auf die Respirationsorgane, auch in sehr kleiner Menge eingeathmet, einen sehr nachtheiligen Einfluss aus, erregt Husten, Entzündung, Erstickungszufälle, in grösserer Menge Blutspeien, und wirkt als ein sehr heftiges Gift. Das Chlor ist ein coërcibles Gas; wird es nämlich bis zu -40° abgekühlt, oder bei gewöhnlicher Temperatur einem Drucke von 4 Atmosphären ausgesetzt, so wird es zu einer dunkelgelben Flüssigkeit von 1,38 specif. Gewicht verdichtet, welche mit Wasser nicht mischbar ist, bei höherer Temperatur oder bei Aufhebung des Druckes wieder gasförmig wird und bis nun auch bei einer Kälte von -110° C. nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Liquides
Chlor.

Das Chlorgas ist viel schwerer, als die bis nun abgehandelten einfachen Gase, es ist nämlich nahezu $2\frac{1}{2}$ mal schwerer, wie atmosphärische Luft. Aus diesem Grunde kann es auch in leeren Glasflaschen auf-

gefangen werden, bis auf deren Boden man die Leitungsröhren führt. In Wasser ist das Chlorgas in nicht unbedeutender Menge löslich. Bei einer Temperatur von 11° C. nimmt 1 Volumen Wasser nahezu 3 Volumina Chlorgas auf. Die Lösung des Chlorgases in Wasser führt den Namen Chlorwasser, *aqua chlorata*, und besitzt Geruch und Geschmack des gasförmigen Chlors. Die Löslichkeit des Chlorgases in Wasser nimmt mit der Erhöhung der Temperatur des letzteren ab. Wird das Chlorwasser bis zu 0° abgekühlt, oder leitet man in Wasser von einer Temperatur unter + 8° C. Chlorgas ein, so bildet sich ein krystallinischer Körper, eine chemische Verbindung des Chlors mit Wasser, ein Hydrat desselben, Chlorhydrat, welches nach der Formel $Cl + 10 HO$ zusammengesetzt zu sein scheint und sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder in Chlorgas und Wasser zersetzt. Wird diese Verbindung in einem zugeschmolzenen Glasrohre bis auf etwa 35° C. erwärmt, so zersetzt sie sich und das gasförmige Chlor wird durch seinen eigenen Druck liquid.

Sowohl im gasförmigen Zustande, als auch in wässriger Lösung, als Chlorwasser, übt das Chlor eine höchst merkwürdige Wirkung auf die meisten organischen Substanzen aus, indem es dieselben zersetzt. Das Chlor ist nämlich ausgezeichnet durch eine sehr energische Verwandtschaft zum Wasserstoff. Dieser aber ist ein Bestandtheil aller organischen Substanzen. Kommt nun Chlor mit solchen organischen Substanzen in Berührung, so entzieht es selben Wasserstoff, mit dem es sich zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt, und bewirkt dadurch eine Zusammensetzungsänderung dieser Substanzen. Dies ist der Grund der sehr energischen bleichenden Wirkung, welche das Chlor auf organische Farbstoffe ausübt, und wahrscheinlich auch der zerstörenden Wirkungen auf Riech- und Ansteckungsstoffe.

Folge der grossen Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff ist es ferner, dass sich Chlorwasser allmählich am Lichte zersetzt. Unter der begünstigenden Einwirkung des Lichtes nämlich verbindet sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Wassers zu Chlorwasserstoffsäure und der Sauerstoff wird frei, und zwar als mit sehr starken oxydirenden Wirkungen begabter Sauerstoff. Ueberall, wo Chlor im Lichte mit Wasser zusammentrifft, erfolgt diese Zerlegung, und es wird dadurch das Chlor, indem es Sauerstoff aus dem Wasser frei macht, zu einem allerdings indirecten, aber sehr energischen Oxydationsmittel.

Aus diesem Grunde lässt sich annehmen, dass die bleichende Wirkung des Chlors unter Umständen auf einem combinirten Processe der Wasserstoffentziehung und der Oxydation beruhe.

Die praktischen Regeln, welche sich aus diesen Thatsachen ergeben, sind: dass Chlorwasser, um es unzersetzt zu erhalten, vor der Einwirkung des Lichtes geschützt aufbewahrt werden muss, und dass man bei Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf sich des Chlors zur Oxydation sehr vieler Stoffe, namentlich gewisser Metalle, mit Vortheil bedienen

Chlorwasser.

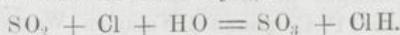
Chlorhydrat.

Das Chlor wirkt bleichend, und Riech- und Ansteckungsstoffe zerstörend.

Zersetzung des Chlorwassers im Lichte.

Chlor ist ein sehr energisches Oxydationsmittel.

kann. Auch schweflige Säure wird durch Chlor bei Gegenwart von Wasser unmittelbar zu Schwefelsäure oxydirt:



Das Chlorgas ist nicht brennbar; taucht man aber gewisse brennende Körper, wie z. B. ein brennendes Wachskerzchen, in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, so brennen sie darin fort. Beobachtet man übrigens den Vorgang mit dem Wachskerzchen genauer, so findet man, dass dasselbe im Momente des Eintauchens verlöscht, allein die vom Dochte aufsteigende Rauchsäule wird durch das Chlor wieder entzündet und brennt mit rother, stark russender Flamme.

Das Chlor besitzt sehr starke Affinitäten, ja es ist dasjenige Element, welches bei gewöhnlicher Temperatur das kräftigste Vereinigungsstreben besitzt. Mit Ausnahme des Stickstoffs, Sauerstoffs und Kohlenstoffs verbindet es sich mit allen übrigen Elementen, nichtmetallischen wie metallischen, direct und häufig sogar unter Feuererscheinung.

Mit Wasserstoff vereinigt es sich bei blosser Berührung im Lichte, nicht aber im Dunkeln. Im zerstreuten Tageslichte geht die Vereinigung allmählich vor sich, im Sonnenlichte augenblicklich und unter Explosion. Auch durch einen brennenden Körper, durch Platinschwamm und andere fein zertheilte Metalle, wie unächtes Blattgold, wird die Vereinigung unter Feuererscheinung und Explosion bewirkt. Die Affinität des Chlors zum Wasserstoffe ist so gross, dass es selbst auch aus organischen und anorganischen Verbindungen frei macht, um sich mit ihm zu vereinigen, und hierauf beruht die Zersetzung des Chlorwassers im Lichte, die kräftig oxydirende Wirkung des Chlors und zum Theil wenigstens auch die bleichende und Ansteckungs- und Riechstoffe zerstörende Eigenschaft desselben. Phosphor, Bor, Silicium entzünden sich im Chlorgase von selbst, ebenso viele Metalle, wie Wismuth, Arsen, Antimon, ebenso unächtes Blattgold, eine Legirung von Kupfer und Zink, ja man kann sogar gewisse Metalldrähte im Chlorgas unter Funkensprühen ähnlich wie im Sauerstoffgase verbrennen. Es vereinigt sich sonach das Chlor mit vielen Elementen unter Feuererscheinung. Auch viele Metalloxyde verwandeln sich, wenn sie im Chlorgase zum Glühen erhitzt werden, unter Sauerstoffentwicklung in Chlormetalle.

Die Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoffe ist das Prototyp der sogenannten Wasserstoffsäuren; die Verbindungen des Chlors mit den Metallen stellen die Prototyp der sogenannten Haloidsalze dar. Das Chlor vermag sich, ähnlich dem Sauerstoffe, mit gewissen Elementen in mehreren Verhältnissen zu verbinden, die zuweilen den Sauerstoffverbindungen dieser Elemente proportional zusammengesetzt sind. Man bezeichnet diese verschiedenen Chlorungsstufen durch die Namen Chlorür, Chlorid und Superchlorid, von welchen das Chlorür dem Oxydul, das Chlorid dem Oxyd und das Superchlorid dem Superoxyd entspricht.

Das Chlor besitzt bei gewöhnlicher Temperatur die stärkste Affinität, und vereinigt sich mit den meisten Elementen direct und bei gewöhnlicher Temperatur, mit vielen unter Feuererscheinung. Mit Wasserstoff vereinigt es sich im Sonnenlichte unter Explosion,

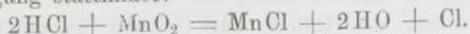
mit gewissen Metallen unter Feuererscheinung.

Nomenclatur der Chlorverbindungen.

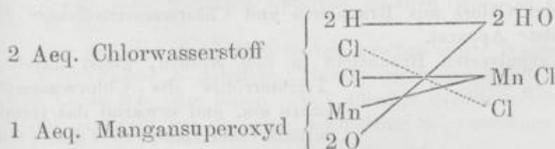
Vorkommen. Das Chlor findet sich im freien Zustande in der Natur nicht, dagegen in grosser Menge und sehr verbreitet in Verbindung mit gewissen Metallen, namentlich mit Natrium als Kochsalz (Seesalz, Steinsalz). Vorkommen.

Darstellung. Zur Darstellung des Chlors bedient man sich entweder der Chlorwasserstoffsäure, oder des Chlornatriums. Darstellung.

Aus Chlorwasserstoff erhält man das Chlor durch Erwärmen mit Mangansuperoxyd, wobei der durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückte Vorgang stattfindet:



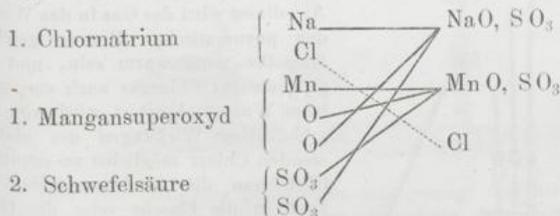
2 Aeq. Chlorwasserstoffsäure zerlegen sich mit 1 Aeq. Mangansuperoxyd derart, dass 1 Aeq. einer Verbindung des Mangans mit Chlor, Manganchlorür, gebildet wird, während gleichzeitig 2 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Chlor auftreten. Folgendes Schema verdeutlicht den Vorgang:



Aus Kochsalz erhält man das Chlor durch Behandlung desselben mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, ebenfalls in der Wärme:



oder:



Die Umsetzung, welche stattfindet, besteht sonach darin, dass schwefelsaures Natriumoxyd und schwefelsaures Manganoxydul gebildet werden, welche im Rückstande bleiben, während das Chlor des Kochsalzes als Gas in Freiheit gesetzt wird.

Soll das Chlor als Gas gewonnen werden, so fängt man es über warmem Wasser auf, da es in kaltem in beträchtlicher Menge löslich ist und von Quecksilber absorbiert wird. Das Chlorwasser erhält man durch Einleiten von Chlorgas in reines destillirtes Wasser von mindestens + 11° C., unter möglichster Abhaltung des Lichtes.

Anwendungen des Chlors. Wegen seiner kräftig bleichenden Wirkungen findet das Chlor eine ausgedehnte Anwendung in dem neueren Bleichverfahren, zum Bleichen gefärbter organischer Gewebe, sowie zur Desinfection, d. h. zur Zerstörung von Riechstoffen, Miasmen Anwendungen des Chlors.

und Contagien, Das Chlorwasser findet auch arzneiliche Anwendung. Das Chlor dient ferner in vielen Fällen bei chemischen Processen als kräftiges Oxydationsmittel.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt. Nach der damaligen herrschenden Lehre hielt er dasselbe für ihres Phlogistons beraubte dephlogistisirte Salzsäure, später wurde es seiner oxydirenden Wirkung wegen für eine Sauerstoffverbindung, für oxygenirte Salzsäure, gehalten, und erst 1809 wurde durch Thénard, Gay-Lussac und H. Davy die noch heute herrschende Ansicht von der Einfachheit des Chlors zur Geltung gebracht. Von Davy rührt auch der Name des Chlors, von $\kappa\lambda\acute{o}\rho\omicron\varsigma$, gelblichgrün abgeleitet, her.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Chlorgases.

Zur Darstellung des Chlors aus Braunstein und Chlorwasserstoffsäure dient der in Fig. 79 abgebildete Apparat.

Man bringt den gepulverten Braunstein in den Kolben, giesst durch die Trichterröhre die Chlorwasserstoffsäure ein, und erwärmt das Gemisch mittelst einer Lampe oder durch einige glühende Kohlen. Das Gas, welches immer geringe Mengen Chlorwasserstoffsäure mit sich führt, gelangt in die Waschflasche, in der sich etwas Wasser befindet, und worin diese Säure vollständig zurückgehalten wird. Aus dieser wird das Gas in das Wasser der pneumatischen Wanne geleitet. Dasselbe muss warm sein, und um sich, da das Chlorgas auch von warmem Wasser absorbiert wird, vor den schädlichen Wirkungen des abdunstenden Chlors möglichst zu schützen, lässt man die Gasleitungsröhre bis hoch in die Flasche oder die Glasglocke hinaufragen, und beschleunigt die Gasentwicklung so sehr wie möglich. Das entwickelte Gas braucht so nicht in Blasen durch das Wasser emporzusteigen, und ist daher der auflösenden Wirkung desselben weniger ausgesetzt. Die Gasleitungsröhre hat dann die in

Fig. 79.

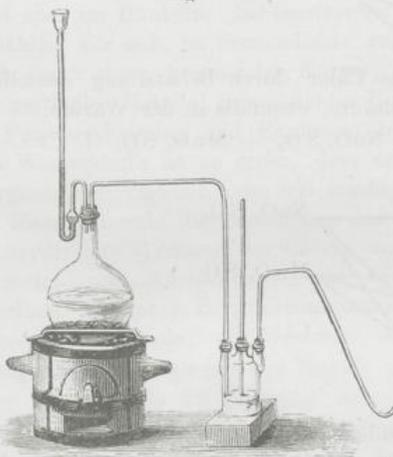


Fig. 80.

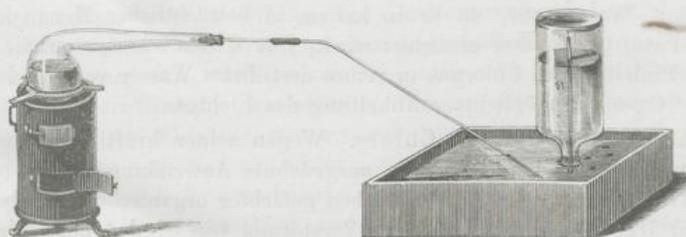


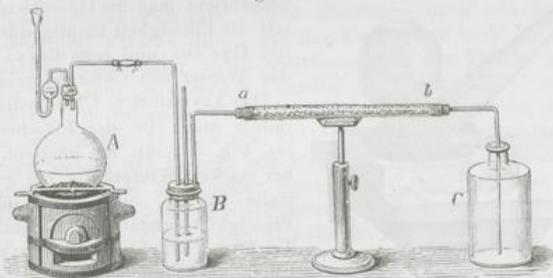
Fig. 80 abgebildete Stellung, und wird an die Retorte erst befestigt, nachdem sie mit ihrem Schenkel *a* in die bereits auf der Brücke der pneumatischen Wanne stehende und mit warmem Wasser gefüllte Flasche oder Glocke eingeführt ist. Auch kann man, um sich noch besser vor den Wirkungen des Chlorgases zu schützen, mehrfach zusammengelegte, mit Alkohol befeuchtete und dann gelinde ausgedrückte Leinwand, auch wohl auf diese Weise behandelten Badeschwamm vor Mund und Nase binden. Als Sperrflüssigkeit kann man sich endlich statt des warmen Wassers auch einer gesättigten Kochsalzauflösung bedienen, welche viel weniger Chlor absorbiert, wie reines Wasser.

Zur Darstellung des Chlorgases aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure dient ebenfalls der Apparat Fig. 79 oder 80. In diesem Falle giebt man in den Kolben ein inniges Gemenge von 1 Thl. Braunstein, 4 Thln. Kochsalz und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, die beiden ersten Substanzen fein gepulvert und, wie bereits bemerkt, innig gemengt. Soll das Chlorgas aufbewahrt werden, so verschliesst man die damit gefüllten Flaschen sogleich mit gut schliessenden geölten Korken, und stellt die Flaschen verkehrt, in zur Hälfte mit Wasser gefüllte Gläser, wie Fig. 6, Seite 83, zeigt.

Wenn man trockenes Chlorgas erhalten will, so wendet man den Apparat Fig. 81 an.

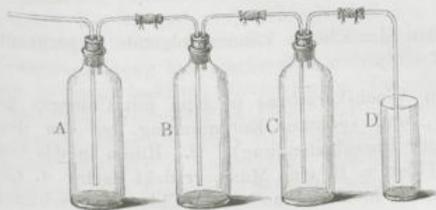
Das auf eine der beiden soeben beschriebenen Weisen entwickelte, und durch die Waschflasche *B* geleitete Chlorgas lässt man durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre *ab*, oder durch eine U-förmige Röhre streichen, welche mit Bimssteinstücken angefüllt ist, die mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind.

Fig. 81.



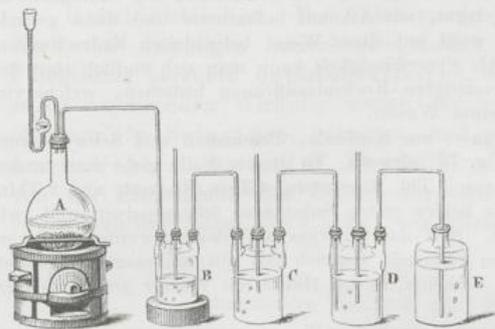
Das hier vollständig getrocknete Gas gelangt von hier durch eine unter rechtem Winkel gebogene Leitungsröhre bis nahezu auf den Boden einer vorher sorgfältig ausgetrockneten leeren Flasche *C*. In Folge seiner Schwere sammelt sich das Gas in dem unteren Theile der Flasche an, und verdrängt allmählich die atmosphärische Luft aus demselben. Aus der Farbe des Inhaltes der Flaschen, welche natürlich von weissem Glase sein müssen, erkennt man, ob die Flasche mit Chlorgas gefüllt ist. Ist dies der Fall, so zieht man das Gasleitungsrohr langsam aus der Flasche heraus, und verschliesst sie mit einem gut eingeriebenen und geölten Glasstöpsel. Hat man mehrere Flaschen auf diese Weise mit Chlorgas zu füllen, so lässt man sie aus einer in die andere treten, wie dies durch Fig. 82 ohne weitere Beschreibung versinnlicht wird. Um durch das überschüssig entweichende Chlorgas nicht belästigt zu sein, und dasselbe auch nicht nutzlos zu verlieren, leitet man

Fig. 82.



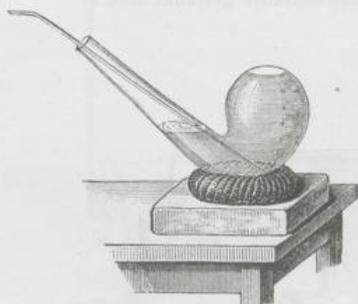
dasselbe in das Gefäß *D*, welches ein inniges Gemenge von trockenem kohlensaurem Kali und frisch gelöschtem ebenfalls trockenem kaustischen Kalk enthält, von welchem das Gas vollkommen absorbiert wird, während chloresaures Kali gebildet wird, ein Salz, welches ein sehr nutzbares Präparat darstellt.

Fig. 83.



Oder man leitet das Gas in eine Retorte, Fig. 84, die mit frisch ausgekochtem Wasser gefüllt ist, und verkehrt, mit der Wölbung nach oben, auf einem Strohkranze steht. Sobald sich über dem Wasser so viel Gas angesammelt hat, dass das Wasser aus dem Halse auszufließen droht, unterbricht man die Gasentwicklung, schützt die Flüssigkeit tüchtig durch, leitet wieder Gas ein, und setzt dies so lange fort, bis das Wasser mit Chlorgas gesättigt ist.

Fig. 84.



Darstellung des liquiden Chlors aus Chlorhydrat.

schen erkaltetem Fließpapier aus, und bringt sie hierauf in ein gebogenes Glasrohr *abc*, Fig. 85, welches bei *a* verschlossen ist, so kann man daraus liquides Chlor erhalten. Zu diesem Behufe bringt man den Schenkel *ab* in Eis oder Schnee, und schmilzt die Röhre bei *c* zu. Erwärmt man hierauf den Theil *ab*, indem man ihn in Wasser von 35° C. taucht, so verwandeln sich die Krystalle in zwei scharf geschiedene Flüssigkeitsschichten, von welchen die untere, tiefgelb gefärbte, liquides Chlor, die obere dagegen eine gesättigte Auflösung von Chlor in Wasser ist. Taucht man hierauf den Schenkel *bc* in eine Kältemischung, so beginnt das liquide Chlor zu sieden, destilliert über, und verdichtet sich in *bc*.

Fig. 85.



Zur Erläuterung der Eigenschaften des Chlors können folgende Experimente angestellt werden.

Experimente mit Chlorgas.

1. Eintauchen eines brennenden Wachskerzchens in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche (Verlöschen desselben, und spontane Entflammung des von dem Kerzchen aufsteigenden Rauches, unter Russabscheidung). 2. Rosen in das Gas gebracht, werden gebleicht. 3. Ein Thier, z. B. eine Maus, erstickt darin. 4. Gepulvertes Antimon, Arsen oder Wismuth in eine Flasche mit Chlorgas geschüttet,

Zur Bereitung des Chlorgases kann man das auf gewöhnliche Weise entwickelte Chlorgas durch eine Reihe von dreihalsigen Flaschen leiten, Fig. 83, die zu $\frac{3}{4}$ mit destillirtem Wasser von wenigstens + 11° C. angefüllt sind. Ein solcher Apparat führt den Namen Wulf'scher Apparat.

Das krystallisirte Chlorhydrat erhält man, indem man eine der Flaschen des Apparates, Fig. 83, mit Eis umgibt. Nimmt man bei starker Winterkälte die gebildeten Krystalle heraus, oder giesst man die ganze Flüssigkeit sammt den Krystallen auf einen Trichter, wo dann die Krystalle auf dem Filter zurückbleiben, presst sie rasch zwischen erkaltetem Fließpapier aus, und bringt sie hierauf in ein gebogenes Glasrohr *abc*, Fig. 85, welches bei *a* verschlossen ist, so kann man daraus liquides Chlor erhalten. Zu diesem Behufe bringt man den Schenkel *ab* in Eis oder Schnee, und schmilzt die Röhre bei *c* zu. Erwärmt man hierauf den Theil *ab*, indem man ihn in Wasser von 35° C. taucht, so verwandeln sich die Krystalle in zwei scharf geschiedene Flüssigkeitsschichten, von welchen die untere, tiefgelb gefärbte, liquides Chlor, die obere dagegen eine gesättigte Auflösung von Chlor in Wasser ist. Taucht man hierauf den Schenkel *bc* in eine Kältemischung, so beginnt das liquide Chlor zu sieden, destilliert über, und verdichtet sich in *bc*.

verbrennen darin unter lebhaftem Erglügen und Bildung von Chlormetall. 5. Mit unächtem Blattgold armirte dünne Drähte aus Neusilber, Messing, oder eine sehr dünne Stahlfeder verbrennen darin ebenfalls. Man stellt diese Versuche folgendermassen an: man befestigt etwas zusammengewickeltes unächtes Blattgold (dünn ausgeschlagenes Messing) an dem Ende eines feinen Messing-, Neusilber- oder Kupferdrahtes, oder am Ende einer dünnen Stahlfederspirale, und senkt die Vorrichtung in eine wenigstens 3 bis 4 Pfund fassende Flasche mit Chlorgas, welches trocken, und auf die in Fig. 81 oder 82 versinnlichte Weise aufgesammelt sein muss. Zuerst entzündet sich das Blattgold, hierauf aber auch der Metalldraht, der sodann mit starkem Glanze und nach Umständen unter Funkensprühen verbrennt. Das unächte Blattgold wirkt hier in ganz ähnlicher Weise, wie der Zunder bei dem Sauerstoffexperimente: bei der Verbrennung einer Stahlfeder in Sauerstoffgas. 6. Chlor vermag den Wasserstoff Wasserstoffverbindungen zu entziehen: ein in Terpentinöl getauchter Streifen Papier wird in eine Flasche mit Chlorgas gebracht, und dieselbe sogleich wieder lose verkorkt. Das Terpentinöl entflammt sich unter schwacher Explosion, und es wird eine grosse Masse Kohlenstoff als Russ abgeschieden. Bringt man einen befeuchteten Streifen Lackmuspapier in die Flasche, so wird derselbe durch die gebildete Salzsäure geröthet. Zu diesem schönen Versuche ist zu bemerken, dass er nur dann sicher gelingt, wenn das Terpentinöl nicht ozonhaltig und verharzt ist. 7. Chlorgas und Wasserstoffgas zu gleichen Raumtheilen gemengt, vereinigen sich im directen Sonnenlichte unter Explosion. Man füllt Flaschen aus weissem Glase (in grünen Flaschen gelingt der Versuch nicht) zu gleichen Raumtheilen mit Chlorgas und Wasserstoffgas in einem dunkeln Zimmer, oder bei Kerzenschein, und umgiebt nach der Füllung die Flasche sogleich mit einem undurchsichtigen Futterale. Steht die Sonne hoch und klar am Himmel und man wirft die Flasche direct aus der Umhüllung hoch in die Luft, so findet die Explosion unmittelbar unter Zertrümmerung der Flasche statt. Wenn ein Garten oder eine sonstige passende Localität zu Gebote steht, so kann man das Experiment auch in folgender Weise anstellen. Man umbindet den Hals der im Futterale stehenden Flasche in einem dunkeln Zimmer mit einer langen Schnur, trägt das Futteral sammt der Flasche von oben mit Werg oder Baumwolle leicht bedeckt an einem sonnigen Tage unter einen Baum, schlingt dann die Schnur über einen Ast des letzteren, der gewissermassen als Rolle dient, entfernt sich mit dem Ende der Schnur, und zieht nun dieselbe an. Hierdurch wird die Flasche aus ihrer Umhüllung herausgehoben, und explodirt sofort, wie sie vom Sonnenlichte getroffen wird. Der Versuch gelingt übrigens nur dann, wenn es vollkommen klarer Himmel ist und die Sonne hoch steht. Fehlen diese Bedingungen, so kann man folgendes Experiment anstellen: 8. Chlorgas und Wasserstoffgas zu gleichen Raumtheilen gemischt, vereinigen sich auch mittelst unächtigen Blattgoldes unter Explosion. Dieses sehr schöne Experiment führt man in nachstehender Weise aus: Man füllt einen lackirten Eisenblechcylinder von 10 bis 11 Kubikzoll Capacität über einer gesättigten Kochsalzlösung zur Hälfte mit Chlor- und zur Hälfte mit Wasserstoffgas, hebt ihn dann an seinem unteren offenen Ende, durch eine Glasplatte bedeckt, aus der pneumatischen Wanne, setzt ihn mit der Oeffnung nach oben auf einen Tisch, und senkt hierauf, die Glasplatte von der Oeffnung wegziehend, einen mit unächtem Blattgold umwickelten unter rechtem Winkel gebogenen Kupferdraht, mit dem absteigenden Schenkel, an dessen Ende sich das Blattgold befindet, rasch bis ungefähr in die Mitte des Cylinders; sofort findet Feuererscheinung und starke aber gefahrlose Explosion statt. Der Versuch gelingt nur in einem lackirten Blechcylinder. Um einen solchen mit gleichen Raumtheilen Chlor- und Wasserstoff zu füllen, ist es zweckmässig, die beiden Gase, natürlich getrennt, in einem genau halb so grossen Cylinder zu sammeln, und aus diesem in den grösseren zu übertragen. Auch durch einen brennenden Körper kann das Gemenge zum Explodiren gebracht werden.

Das Wasserstoffgas in Chlor, und Chlorgas in Wasserstoff brennt, d. h. dass die Vereinigung der beiden Gase unter Feuererscheinung erfolgt, lehren die in

Fig. 86.

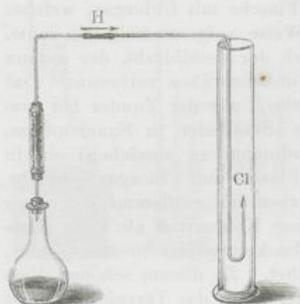


Fig. 87.



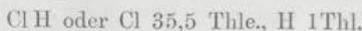
Fig. 86 und Fig. 87 versinnlichten Versuche.

Zündet man aus einer Röhre ausströmendes Wasserstoffgas an, und senkt es in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder, so brennt es mit bläulich weisser Flamme fort. Dasselbe geschieht, wenn man Chlorgas in einen Cylinder mit Wasserstoffgas leitet, und der Ausströmungsöffnung des Gases einen brennenden Körper nähert. Die Versuche zeigen eigentlich nur, dass die Vereinigung der Gase allein an ihrer Berührungsstelle stattfindet und stattfinden kann.

Verbindungen des Chlors.

Verbindungen des Chlors.

Wir wollen die chemischen Verbindungen des Chlors, entgegen der von uns bisher befolgten Ordnung, nicht mit den Verbindungen dieses Elementes mit Sauerstoff, sondern mit der einzigen Verbindung des Chlors mit demjenigen nichtmetallischen Elemente beginnen, zu welchem es bei weitem die stärkste Verwandtschaft zeigt, nämlich mit dem Wasserstoff. Das Chlor verbindet sich mit Wasserstoff in einem einzigen Verhältnisse und zwar zu gleichen Aequivalenten:



Diese Verbindung ist die Chlorwasserstoffsäure, der Prototyp der sogenannten Wasserstoffsäuren.

Chlorwasserstoff, Chlorwasserstoffsäure.

Syn. Salzsäure.

Formel HCl. Aeq. 36,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 97,25, Wasserstoff 2,75. Specif. Gewicht 1,2474 (Atmosph. Luft = 1).

Die Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoff ist ein farbloses, an der Luft dicke weisse Nebel verbreitendes Gas von stechendem Geruch, welches unathembar ist, auf die Respirationsorgane sehr nachtheilig einwirkt und selbst auf der Haut Jucken und Entzündung verursacht. Es röthet Lackmus energisch, ist nicht brennbar und unterhält auch das Verbrennen der Körper nicht.

Das Chlorwasserstoffgas gehört zu den coërcibeln Gasen, doch bedarf

es eines Druckes von 30 bis 40 Atmosphären, um dasselbe zu einer farblosen, das Licht stark brechenden Flüssigkeit zu verdichten.

Liquider
Chlor-
wasserstoff.

Das Chlorwasserstoffgas ist schwerer wie die atmosphärische Luft, denn sein spezifisches Gewicht wurde = 1,2474 gefunden; es ist ferner durch seine ausserordentliche Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet. Ein Volumen Wasser löst nämlich bei 0° und 760^{mm} B. St. nicht weniger wie 405,2 Volumina Chlorwasserstoffgas auf, und die Absorption erfolgt mit so grosser Schnelligkeit, dass in einen mit diesem Gase gefüllten Cylinder, den man mit seiner Mündung unter Wasser bringt, letzteres gerade so wie in einen luftleeren Raum stürzt.

Die Auflösung des Chlorwasserstoffgases in Wasser stellt die sogenannte Salzsäure dar, von der weiter unten noch die Rede sein wird.

Wässrige
Chlorwas-
serstoff-
säure oder
Salzsäure.

Die grosse Löslichkeit des Gases in Wasser ist auch der Grund seines Rauchens an der Luft. Indem nämlich das Gas in der Luft auf Wasserdampf trifft, verbindet es sich mit diesem zu sogenanntem Bläschendampf. Der Grund des Rauchens ist daher derselbe, wie bei der rauchenden Schwefel- und Salpetersäure. In vorher getrockneter Luft bildet das Chlorwasserstoffgas keine Nebel. Das Chlorwasserstoffgas wird von gewissen Metalloxyden in der Weise zersetzt, dass der Sauerstoff der Metalloxyde mit dem Wasserstoff des Chlorwasserstoffs Wasser bildet, während das Chlor des letzteren sich mit dem Metall zu einem Chlormetall vereinigt.

Das Chlor-
wasserstoff-
gas wird
durch ge-
wisse Me-
talloxyde
und Metalle
unter Bil-
dung von
Chlormetall
zersetzt.

Wässrige Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure. (Der Name Salzsäure rührt von ihrer Bereitung aus „Salz“ her). Die Auflösung des Chlorwasserstoffgases in Wasser führt den Namen Salzsäure oder Chlorwasserstoffsäure, *Acidum muriaticum*. Dieselbe stellt im reinen Zustande eine farblose, an der Luft rauchende, stechend riechende und sehr sauer schmeckende Flüssigkeit dar, welche ätzend wirkt. Die in der Kälte gesättigte Auflösung des Chlorwasserstoffgases in Wasser zeigt ein spezifisches Gewicht von 1,21. Wird dieselbe erwärmt, so entweicht reichlich Chlorwasserstoffgas, wobei der Siedepunkt beständig steigt, bis er 110° C. erreicht hat. Dann bleibt er constant und es destillirt eine Säure über, welche ein spezifisches Gewicht von 1,10 zeigt und nun bei Normal-Luftdruck noch 20,2 Proc. Chlorwasserstoffgas enthält. Die Zusammensetzung der Säure ist aber für jeden anderen Druck eine andere. Bei einem Drucke von 0,6 Meter enthält eine derartige Säure nunmehr 20,7 Proc. Salzsäure. Eine Säure von 1,10 spec. Gew. raucht nicht an der Luft und es ist sonach das Rauchen eine nur der gesättigten Auflösung zukommende Eigenschaft. Die wässrige Salzsäure, eines der in der Chemie am häufigsten angewandten Reagentien, besitzt alle jene Eigenschaften, die man als für die sogenannten Säuren charakteristische ansieht. Sie schmeckt stark sauer, wirkt ätzend und röthet Lackmus energisch, sie neutralisirt ferner die stärksten Basen vollständig. Die Neutralisation aber erfolgt nicht dadurch, dass sich die Chlorwasserstoffsäure mit dem Metalloxyd vereinigt, sondern durch wechselseitige Zersetzung des Metalloxyds, indem sich

Eigenschaf-
ten der
wässrigen
Salzsäure.

Neutralisa-
tion der
Basen
durch
Salzsäure.
Sie erfolgt
durch
wechselsei-
tige Zerset-
zung.

Wasser und ein Chlormetall bildet. Bezeichnen wir mit M ein beliebiges Metall, so ist der Vorgang in einer Formelgleichung ausgedrückt folgender:



Versuch, den Gegensatz zu den Sauerstoffsäuren zu lösen.

Bei den sogenannten Sauerstoffsäuren nimmt man dagegen an, dass sich die Säure unzersetzt mit der Base, d. h. dem Metalloxyde, zu einem Salze vereinige. Wir haben weiter oben bereits gesehen, wie man diese fundamentale Differenz in dem inneren Vorgange der Neutralisation der Basen durch Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren als eine Stütze für die Ansicht benutzt hat, alle Sauerstoffsäuren als Wasserstoffsäuren in dem Sinne zu betrachten, dass auch bei den sogenannten Sauerstoffsäuren die Neutralisation der Basen in derselben Art vor sich gehe, wie bei den Wasserstoffsäuren, nämlich durch Ersetzung des Wasserstoffs der Säurehydrate durch das Metall und Bildung von Wasser (vergl. S. 125).

Gegen Metalloxyde verhält sich daher die wässrige Salzsäure gerade so, wie das Chlorwasserstoffgas; es wird ein Chlormetall und Wasser gebildet. Dasselbe gilt von dem Verhalten der Säure zu Metallen. Mit den Metallen setzt sich die Chlorwasserstoffsäure in Chlormetall und Wasserstoffgas um. Die Metalle sind daher in Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwicklung löslich, wenn das gebildete Chlormetall löslich ist.

Die Salzsäure ist ein Lösungsmittel für Metalle und andere Stoffe.

Die Salzsäure löst aber nicht bloss Metalle und Metalloxyde auf, sondern sie löst auch viele salzartige Verbindungen als solche auf und ist eines der allgemeinsten Lösungsmittel. Organische Stoffe werden von ihr in ähnlicher Weise geschwärzt, wie von Schwefelsäure, und hiervon, von hineingefallenem Staub, rührt wenigstens zum Theile die gelbe Farbe der käuflichen sogenannten rohen Salzsäure her. Letztere enthält übrigens zuweilen auch Eisen und Selen, welches letzteres sich beim Stehen in Gestalt eines rothen Pulvers absetzt. Mit Superoxyden, wie z. B. mit Mangan-superoxyd, entwickelt die Chlorwasserstoffsäure Chlor, wie bei der Darstellung des Chlors (S. 193) umständlich erörtert ist.

Vorunreinigungen der käuflichen.

Vorkommen.

Die Salzsäure ist ein Bestandtheil des Magensaftes.

Vorkommen. Chlorwasserstoffgas ist ein Bestandtheil der gasförmigen Auswürflinge der Vulkane; flüssige wässrige Chlorwasserstoffsäure kommt in natürlich nur sehr geringer Menge und in sehr verdünntem Zustande im Magensaft der Thiere vor und spielt hier eine sehr wichtige Rolle bei der Verdauung.

Darstellung und Bildungsweise.

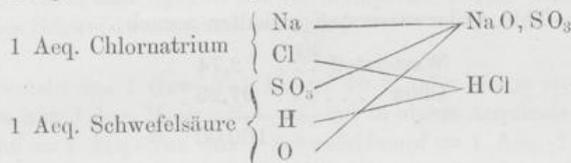
Darstellung. Chlorwasserstoffsäure bildet sich, wie beim Chlor bereits erwähnt wurde, durch directe Vereinigung der beiden Elemente, im Sonnenlichte mit, im zerstreuten Tageslichte ohne Explosion, durch Verbrennung des Wasserstoffs im Chlorgase, durch Zersetzung organischer und anorganischer Wasserstoffverbindungen durch Chlor, wie z. B. des Wassers, des Terpentinöls; die gewöhnliche Methode, um Chlorwasserstoffgas in grösserer Menge darzustellen, besteht darin, dass man Chlornatrium, unser gewöhnliches Kochsalz, mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst. Die Gasentwicklung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, kann aber durch gelindes Erwärmen befördert werden. Das Gas muss, wenn

man es als solches erhalten will, über Quecksilber aufgefangen werden. Zur Darstellung der wässrigen Salzsäure leitet man das Gas bis zur Sättigung in Wasser ein. Die wässrige Salzsäure wird übrigens im Grossen fabrikmässig und zwar als Nebenproduct bei der Sodafabrikation etc. gewonnen und in ausserordentlichen Mengen zu sehr geringen Preisen in den Handel gebracht. Auch durch Destillation der rohen käuflichen kann man eine reinere Salzsäure gewinnen.

Der Vorgang bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure wird durch folgende Formelgleichung ausgedrückt:



Das Hydratwasser der Schwefelsäure wird sonach zersetzt, der Sauerstoff tritt an das Natrium, bildet damit Natriumoxyd, dieses vereinigt sich sogleich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natriumoxyd, während der Wasserstoff des Hydratwassers der Schwefelsäure sich mit dem ebenfalls frei gewordenen Chlor zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt. Die Zersetzung erfolgt sonach nach folgendem Schema:



Volumenverhältnisse.

Wenn man gleiche Volumina Chlorgas und Wasserstoffgas mischt und das Gemenge dem zerstreuten Tageslichte aussetzt, so geht die Vereinigung zu Chlorwasserstoffgas ohne Explosion vor sich, und das Volumen des Chlorwasserstoffgases zeigt sich genau so gross, als dasjenige, welches die Gase vor ihrer Vereinigung zeigten. Es findet sonach bei der Vereinigung keine Condensation oder Verdichtung statt. Wenn man ferner Kalium in einem gemessenen Volumen Chlorwasserstoffgas erwärmt, so verbindet sich das Chlor mit dem Kalium, und das Volumen des rückständigen Wasserstoffgases beträgt genau die Hälfte des vorhandenen gewesenen Chlorwasserstoffgases. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass 1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoff sich ohne Condensation zu 2 Vol. Chlorwasserstoff vereinigen, oder dass mit anderen Worten das Volumen der Verbindung gleich ist der Summe der Volumina der Bestandtheile; sonach besteht 1 Vol. Chlorwasserstoff 1,2474

Volumenverhältnisse.

aus: 1/2 Vol. Chlorgas	1,2200
" 1/2 " Wasserstoffgas	0,0345
1 Vol. Chlorwasserstoff	1,2545

eine Zahl, welche mit der gefundenen 1,2474 nahe genug übereinstimmt. Zu demselben Resultate kommt man, wenn man von dem specifischen Ge-

wichte des Chlorwasserstoffgases $\frac{1}{2}$ Vol. oder die halbe Dichtigkeit des Wasserstoffs abzieht:

1 Vol. Chlorwasserstoff	1,2474
minus $\frac{1}{2}$ „ Wasserstoff	0,0345
bleibt . . .	1,2129

eine Zahl, die mit der halben Dichtigkeit des Chlorgases sehr nahe übereinstimmt.

Versuchen wir, aus diesen Daten die procentische Zusammensetzung der Chlorwasserstoffsäure zu berechnen, so haben wir folgende Ansätze:

In 1,2474 Gew.-Thln. Chlorwasserstoff sind 0,0345 Gew.-Thle. Wasserstoff enthalten, wie viel in 100?

In 1,2474 Gew.-Thln. Chlorwasserstoff sind ferner 1,2129 Gew.-Thle. Chlor enthalten, wie viel in 100?

$$1,2474 : 0,0345 = 100 : x = 2,74$$

$$1,2474 : 1,2129 = 100 : x = 97,26$$

100 Gew.-Thle. Chlorwasserstoff enthalten sonach:

Wasserstoff . . .	2,74
Chlor	97,26

100,00

oder mit 2,74 Wasserstoff vereinigen sich 97,26 Chlor, mit 1 Thl. Wasserstoff vereinigen sich daher 35,46, denn

$$2,74 : 97,26 = 1 : x = 35,46.$$

1 ist aber das Aequivalent des Wasserstoffs und der Ausgangspunkt für die Aequivalente überhaupt, 35,46 oder 35,5 ist daher das Aequivalent des Chlors, und die Formel der Chlorwasserstoffsäure ist:



Aequivalentvolumen, — nennen wir die Zahl, welche das Volumen ausdrückt, welche ein Aequivalent oder Mischungsgewicht eines Körpers als Gas einnimmt.

Der Ausgangspunkt für die Aequivalentvolumina ist der Wasserstoff, dessen Aequivalent = 2 Vol. ist.

Wie wir weiter oben gesehen haben, sind im Wasser auf 1 Gew.-Thl. Wasserstoff 8 Gew.-Thle. Sauerstoff enthalten, oder, was dasselbe ist, das Wasser besteht aus einem Aequivalente Wasserstoff und einem Aequivalente Sauerstoff. Dem Volumen nach aber verbinden sich, wie wir wissen, 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff. 1 Gew.-Thl. Wasserstoff nimmt sonach einen doppelt so grossen Raum ein, wie 8 Gew.-Thle. Sauerstoff, oder, was dasselbe ist, das dem Aequivalentgewichte des Wasserstoffs entsprechende Raumverhältniss wird durch die Zahl 2, jenes des Sauerstoffs durch die Zahl 1 ausgedrückt. Die Zahl, welche das relative Volumen ausdrückt, welches ein Aequivalent oder Mischungsgewicht eines Körpers als Gas einnimmt, heissen wir das Aequivalentvolumen. Das Aequivalentvolumen des Wasserstoffs ist sonach = 2, jenes des Sauerstoffs = 1. Da nun in der Chlorwasserstoffsäure 1 Aeq. Chlor und 1 Aeq. Wasserstoff enthalten sind, und 1 Aeq. Wasserstoff = 2 Vol. ist, im Chlorwasserstoffgas sich aber gleiche Volumina Chlor und

Wasserstoff ohne Condensation vereinigen, so verbinden sich im Chlorwasserstoff mit 2 Vol. Wasserstoff 2 Vol. Chlor zu 4 Vol. Chlorwasserstoff. Das dem Aequivalent des Chlors: 35,5 Gew.-Thln., entsprechende Volumen ist daher ebenfalls 2: sein Aequivalentvolumen, und das dem Aequivalent der Chlorwasserstoffsäure entsprechende Volumen = 4. Ein Aequivalent Chlorwasserstoffgas, 36,5 Gew.-Thle., enthält daher:

1 Aeq. H	= 1	= 2 Vol. . . .	0,1384
1 " Cl	= 35,5	= 2 " . . .	4,8800
1 Aeq. HCl = 36,5 = 4 Vol. . . .			5,0184

In ähnlicher Weise und indem man dabei von der Voraussetzung ausgeht, dass, sowie ein Aequivalent stets dasselbe Gewicht repräsentirt, dasselbe stets auch dasselbe Volumen repräsentiren muss, kann man das Aequivalentvolumen in allen Fällen construiren. Beispiele werden dieses klar machen:

1 Volumen Schwefelwasserstoffgas enthält, wie wir S. 181 gesehen haben, 1 Vol. H und $\frac{1}{2}$ Vol. Schwefeldampf zu 1 Vol. condensirt. Die Formel des Schwefelwasserstoffs ist aber:



d. h. er besteht aus 1 Gew.-Thl. H und 16 S, oder aus je einem Aequivalente. Da nun 1 Aeq. H. = 2 Vol., so sind in einem Aequivalent HS 2 Vol. Wasserstoff = 1 Aeq.-Vol. mit 1 Schwefeldampf = 1 Aeq.-Vol. zu 2 Vol. Schwefelwasserstoff = dem Aequivalentvolumen des Schwefelwasserstoffs condensirt.

Ein Volumen Untersalpetersäure enthält (vergl. S. 133) $\frac{1}{2}$ Vol. N und 1 Vol. O zu einem Volumen condensirt. 1 Aeq. O ist nach Obigem gleich 1 Vol. Die Formel der Untersalpetersäure ist aber:



Da nun 1 Aeq. O = 1 Vol., so sind 4 Aeq. = 4 Vol. und es sind in 1 Aeq. Untersalpetersäure 2 Vol. N mit 4 Vol. O zu 4 Vol., dem Aequivalentvolumen der Untersalpetersäure, condensirt, und das Aequivalentvolumen des Stickstoffs ist = 2.

Ein Volumen Stickoxydgas besteht aus $\frac{1}{2}$ Vol. N und $\frac{1}{2}$ Vol. O ohne Condensation. Die Formel des Stickoxydgases ist:



2 Aeq. O sind = 2 Vol. Es vereinigen sich sonach im Stickoxydgase:

1 Aeq. N	= 14	= 2 Vol. . . .	1,9426
2 " O	= 16	= 2 " . . .	2,2112
1 Aeq. NO ₂ = 30 = 4 Vol. . . .			4,1538

Wir haben also:

1 Aeq. H	= 2 Vol.
1 " O	= 1 "
1 " S	= 1 "
1 " N	= 2 "
u. s. w.	

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung
des Chlor-
wasserstoff-
gases.

Zur Darstellung des Chlorwasserstoffgases dient der Apparat Fig. 88, der ohne weitere Beschreibung verständlich ist.

Um eine regelmässige Gasentwicklung zu bewirken, ist es sehr zweckmässig, geschmolzenes Kochsalz und völlig concentrirte Schwefelsäure anzuwenden, auch hat man auf diese Weise den Vortheil, dass man das Gas möglichst trocken erhält. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Soll das Gas vollkommen rein sein, so muss man die ersten Parthien, die atmosphärische Luft aus dem Apparate enthalten, von Wasser absorbiren lassen, und erst dann die definitive Auf-

Fig. 88.

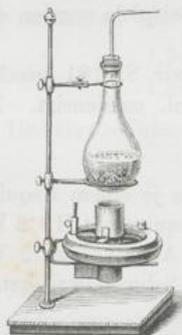
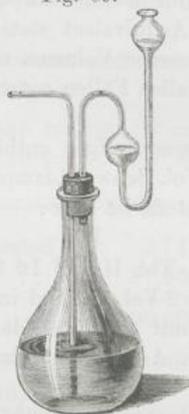


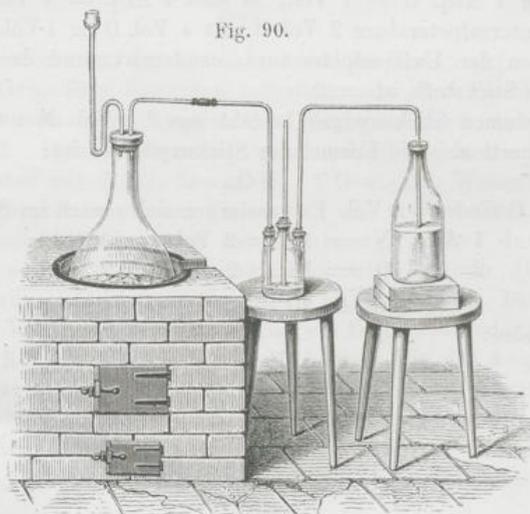
Fig. 89.



sammlung vornehmen. Ob das Gas rein ist, erkennt man, indem man von Zeit zu Zeit eine Proberöhre mit Gas füllt, und sie hierauf umgekehrt in Wasser senkt. So lange das Gas nicht vollständig von Wasser absorbirt wird, sondern noch etwas Luft übrig bleibt, enthält es noch atmosphärische Luft. Wenn man endlich bei dieser oder einer anderen Gasentwicklung, bei der das Gas über Quecksilber aufgefangen werden muss, ein Sicherheitsrohr in dem Entwicklungsgefässe anbringt, durch welches die

Säure eingegossen wird, so muss der aufsteigende Theil desselben (s. Fig. 89) viel länger sein als gewöhnlich, da sonst wegen des starken Gegendruckes des Quecksilbers in der pneumatischen Wanne die eingegossene Säure durch den Gasdruck aus dem Sicherheitsrohr wieder hinausgeworfen wird.

Fig. 90.

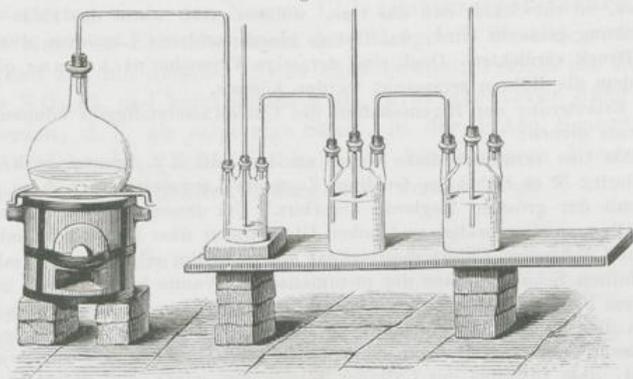


Die wässrige Auflösung des Chlorwasserstoffgases wird gewöhnlich im Grossen fabrikmässig dargestellt, und durch Destillation gereinigt. Wollte man sie übrigens im Laboratorium oder in der Vorlesung darstellen, so dient dazu in ersterem zweckmässig der Apparat Fig. 90, und während der Vorlesung zu einem Vorlesungsversuche der Apparat Fig. 91.

Darstellung der wässrigen Salzsäure.

Man nimmt auf 1 Thl. geschmolzenes Kochsalz 2 Thle. concentrirte Schwefelsäure, der man $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Wasser zugesetzt hat. Die erste Absorptionsflasche hält die geringen mit übergerissenen Antheile der Schwefelsäure zurück.

Fig. 91.

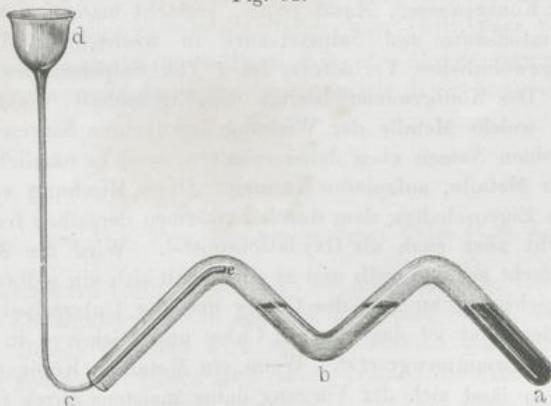


Wegen der Schwere des Gases und um zu grossen Druck zu vermeiden, brauchen die Gasleitungsröhren in die zu $\frac{2}{3}$ mit Wasser gefüllten eigentlichen Absorptionsflaschen nur wenig einzutauchen. Letztere werden, da sie sich stark erhitzen, zweckmässig in kaltes Wasser gestellt. Alle Korkverbindungen müssen gut lutirt oder verkittet werden. Um eine möglichst concentrirte Säure zu gewinnen, schlägt man auf je einen Gewichtstheil angewandten Kochsalzes einen Gewichtstheil destillirtes Wasser vor.

Um das Chlorwasserstoffgas liquid zu erhalten, kann man das Fundamental-experiment H. Davy's, wodurch er die Gase im Allgemeinen zu verdichten suchte,

Darstellung des liquiden Chlorwasserstoffs.

Fig. 92.



anstellen: Man biegt sich vor der Lampe ein sehr starkes an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr von grosser Stärke im Glase, wie es Fig. 92 zeigt.

Durch das offene Ende bringt man gröblich gepulvertes geschmolzenes Kochsalz, so dass es sich bei *a* ansammelt. Man bringt hierauf das Rohr in horizontale Stellung, wie es die Figur veranschaulicht, und giesst mittelst der gebogenen Trichterröhre *d* so viel concentrirte Schwefelsäure ein, dass sie die halbe Höhe der den Winkel *b* bildenden Schenkel anfüllt. Man zieht hierauf das Trichterrohr mit der Vorsicht wieder heraus, dass der Schenkel *ec* nicht mit Schwefelsäure beschmutzt wird, und schmilzt das Rohr, ohne es aus seiner Stellung zu verrücken, vor der Lampe bei *c* zu. Ist das zugeschmolzene Ende erkaltet, und wird nun die Röhre so geneigt, dass die Schwefelsäure langsam in den Theil *a* zum Kochsalz fließt, so entwickelt sich das Gas, welches sich, wenn das Ende *c* in eine Kältemischung getaucht wird, daselbst zu einem farblosen Liquidum durch seinen eigenen Druck verdichtet. Doch sind derartige Versuche nicht ganz ohne Gefahr, indem die Röhren zersprengt werden können.

Experi-
mente mit
Chlorwas-
serstoffgas.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Chlorwasserstoffgases können folgende Experimente dienen:

1. Das Gas verbreitet dicke Nebel an der Luft; 2. brennende Körper verlöschen darin; 3. es röthet im feuchten Zustande Lackmustinctur; 4. es wird von Wasser mit der grössten Begierde absorbiert. Um diesen schönen Versuch anzustellen, füllt man einen weiten und hohen Glascylinder über Quecksilber mit reinem, vollkommen luftfreiem Chlorwasserstoffgas an, hebt ihn mittelst eines mit Quecksilber gefüllten Schälchens aus der pneumatischen Wanne heraus, und bringt ihn sammt dem Schälchen vorsichtig unter Wasser. Hebt man hierauf den Cylinder schnell in dem Wasser in die Höhe, so stürzt das Wasser in selben wie in einen leeren Raum, und füllt ihn im Augenblicke vollständig an. Die Gewalt ist so bedeutend, dass zuweilen der Cylinder zerschlagen wird; dies geschieht aber nur dann, wenn das Gas vollkommen rein war, eine einzige Luftblase ist hinreichend, die Gewalt des Stosses bedeutend zu schwächen. Jedenfalls ist es gut, um sich vor Verwundung zu schützen, den Cylinder mit einem Tuche zu umwickeln.

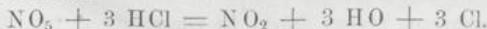
Die die Bildung des Chlorwasserstoffs durch directe Vereinigung erläuternden Experimente wurden bereits beim Chlor angegeben.

Königswasser.

Königswasser ist ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure.

Es verdankt seine Wirkung dem freien Chlor.

Unter Königswasser, *Aqua regia*, versteht man eine Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure in wechselnden Verhältnissen. Ein sehr gewöhnliches Verhältniss ist 1 Thl. Salpetersäure auf 4 Thle. Salzsäure. Das Königswasser besitzt die Eigenschaft, Gold und Platin aufzulösen, welche Metalle der Wirkung der übrigen Säuren widerstehen, und hat seinen Namen eben daher erhalten, weil es nämlich Gold, „den König“ der Metalle, aufzulösen vermag. Diese Mischung verdankt ihre auflösenden Eigenschaften dem durch Erwärmen derselben frei werdenden Chlor, wirkt aber auch als Oxydationsmittel. Wird die Mischung erwärmt, so färbt sie sich gelb und es entwickelt sich ein gelbes Gas, dessen Geruch gleichzeitig an den des Chlors und der Untersalpetersäure erinnert. In der That ist das Gas aus Chlor und Stickoxyd in wechselnden Verhältnissen zusammengesetzt. Wenn ein Metall in Königswasser aufgelöst wird, so lässt sich der Vorgang daher meistens durch folgende Formelgleichung erklären:



Das freie Chlor vereinigt sich mit dem Metall zu einer löslichen Chlorverbindung desselben.

Erwärmt man Königswasser und leitet das sich entwickelnde Gas in eine stark abgekühlte Röhre, so verdichtet sich darin eine schon bei -7°C . siedende rothbraune Flüssigkeit, die aus Chlor und Stickoxyd besteht, nach der Formel NO_2, Cl_2 zusammengesetzt ist, und, weil man sie als Untersalpetersäure betrachten kann, in der 2 Aeq. Sauerstoff durch Chlor vertreten sind, den Namen Chloruntersalpetersäure erhalten hat; bei längerem Erhitzen nimmt der Chlorgehalt der sich verdichtenden Flüssigkeit ab, und dieselbe hat zu einer gewissen Periode die Zusammensetzung NO_2, Cl , und kann demnach als chlorsalpetrige Säure angesehen werden, d. h. als salpetrige Säure, in der 1 Aeq. Sauerstoff durch Chlor vertreten ist. Beide Verbindungen können durch directe Vereinigung von Chlor mit Stickoxyd dargestellt werden. Vgl. S. 132.

Chloruntersalpetersäure wird daraus beim Erwärmen als Gas ausgetrieben.

Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff.

Das Chlor verbindet sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen. Alle Oxyde des Chlors sind Säuren. Die genauer gekannten derselben sind folgende:

Chlor und Sauerstoff.

	Cl	O
ClO = Unterchlorige Säure . . .	35,5	8
ClO_2 = Chlorige Säure . . .	35,5	24
ClO_3 = Unterchlorsäure . . .	35,5	32
ClO_4 = Chlorsäure . . .	35,5	40
ClO_7 = Ueberchlorsäure . . .	35,5	56

Keine dieser Verbindungen kann durch directe Vereinigung erzeugt werden und in allen ist die Affinität des Sauerstoffs zum Chlor insofern eine schwache, als sie durch äussere Anlässe unter dem Einflusse der Wärme etc. sehr leicht in ihre Elemente zerfallen, zum Theil unter Explosion.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen Säuren des Chlors ist die Chlorsäure, mit deren Beschreibung wir daher beginnen.

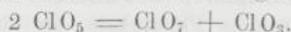
Chlorsäure.

Formel ClO_5 . Aeq. 75,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 47,00, Sauerstoff 53,00.

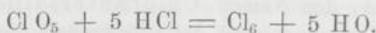
Die Chlorsäure stellt, sowie man sie bisher erhielt, eine syrupdicke, sehr saure Flüssigkeit dar von schwach gelblicher Farbe, und ist nahezu geruchlos. Blaues Lackmus wird anfangs dadurch geröthet, dann aber vollständig gebleicht. Giesst man einige Tropfen der concentrirten Säure auf Leinwand oder ein Stück Papier und trocknet dasselbe bei gelinder Wärme, so entzündet sich die benetzt gewesenen Stellen und verbrennen unter Funkensprühen. Wird die Chlorsäure für sich erwärmt, so zerfällt

Eigenschaften.

sie in Ueberchlorsäure, die in der Flüssigkeit gelöst bleibt, und in chlorige Säure, welche entweder als gelbes Gas entweicht oder, bei höherer Temperatur namentlich, noch weiter in Chlor und Sauerstoff zerlegt wird. Der Vorgang wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:



Durch Chlorwasserstoffsäure wird die Chlorsäure in Wasser und Chlorgas zerlegt:



Die Chlorsäure ist eine wohlcharakterisirte Säure und bildet mit Basen die chlorsauren Salze. Dieselben für sich erhitzt zerfallen in Chlormetalle und Sauerstoffgas, indem sowohl der Sauerstoff der Säure als auch der der Basis entweicht. Hierauf beruht eine vortheilhafte Darstellung des Sauerstoffgases (s. S. 76).

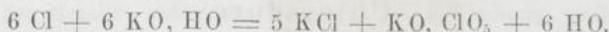
Die chlorsauren Salze verknallen mit brennbaren und organischen Substanzen.

Werden die chlorsauren Salze mit brennbaren Körpern gemengt und erwärmt, oder zusammengerieben, gestossen und geschlagen, wie z. B. mit Kohle, Schwefel, Phosphor, leicht oxydirbaren Metallen, Zucker oder anderen organischen Substanzen, so verbrennen sie dieselben unter heftiger Detonation. Chlorsaure Salze, auf glühende Kohlen geworfen, bewirken glänzende Verbrennung derselben, und chlorsaure Salze mit Zucker z. B. gemengt, veranlassen eine glänzende Verbrennung des letzteren, wenn man einen Tropfen Schwefelsäure auf das Gemenge fallen lässt. Chlorsaures Kali mit Schwefel in einer erwärmten Reibschale zusammengerieben, bewirkt peitschenknallähnliche Detonationen. Die Chlorsäure und die chlorsauren Salze sind daher sehr explosive Substanzen und stets mit Vorsicht zu handhaben. Vor Allem muss man sich sorgfältig hüten, chlorsaure Salze mit brennbaren oder organischen Substanzen zusammenzureiben oder zu erwärmen.

Vorsicht bei der Behandlung der chlorsauren Salze.

Darstellung.

Darstellung. Die Darstellung der freien Chlorsäure ist eine sehr umständliche Operation und beruht zunächst auf der Darstellung eines chlorsauren Salzes. Leitet man nämlich Chlorgas in eine Auflösung von Kaliumoxydhydrat = KO, HO, so verwandeln sich $\frac{5}{6}$ des Kaliumoxydes in Chlorkalium, während $\frac{1}{6}$ in chlorsaures Kaliumoxyd umgesetzt wird, welches sich in Krystallen ausscheidet:



Aus dem erhaltenen chlorsauren Kaliumoxyd wird die Chlorsäure durch Kieselfluorwasserstoffsäure abgeschieden und durch Verdunsten unter dem Recipienten der Luftpumpe concentrirt.

Ueberchlorsäure.

Formel ClO_7 , HO. Aeq. 91,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 35,33, Wasserstoff 0,99, Sauerstoff 63,68.

Die Ueberchlorsäure ist eine farblose ölige, im Aeusseren der concentrirten Schwefelsäure ähnliche, stark sauer schmeckende Flüssigkeit von 1,782 specif. Gewicht bei $15,5^\circ\text{C}$. Bei -38°C . wird sie noch nicht fest. Ihr Dampf ist durchsichtig und farblos, an feuchter Luft dicke weisse Nebel bildend. Die Ueberchlorsäure lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren; für sich erhitzt, färbt sie sich dunkler, beginnt bei 75°C . sich zu zersetzen, und stösst bei 92°C . dicke weisse Dämpfe aus, es entwickelt sich ein wie Unterchlorsäure riechendes Gas, und es destillirt eine kleine Menge wie Brom gefärbter explosiver Flüssigkeit über; bei weiterem Erhitzen tritt Explosion ein. Mit Wasser zusammengebracht, verursacht die Säure Zischen und das Gemisch erwärmt sich sehr stark. Auf Kohle, Aether und andere organische Substanzen gebracht, explodirt sie mit grosser Heftigkeit. Mit Alkohol mischt sie sich ohne Erwärmung, doch tritt auch hier zuweilen Explosion ein. Auf der Haut erzeugt sie sehr bösartige Wunden. Am Lichte färbt sie sich bald dunkler, und zersetzt sich nach einigen Wochen von selbst unter Explosion.

Eigenschaf-
ten.

Durch Destillation mit dem mehrfachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure dagegen wird sie zum Theil in Chlorgas und Sauerstoffgas zersetzt, zum Theil aber wird sie in rauchende, gelbliche, am Sonnenlichte sich rasch bleichende, leicht schmelzbare Krystallnadeln verwandelt: krystallisirte Ueberchlorsäure, ClO_7 , HO + 2 aq. Diese krystallisirte Säure zerfällt bei 110°C . in Ueberchlorsäurehydrat, welches destillirt, und eine wässrige Säure, welche erst bei 203°C . übergeht. Die krystallisirte Säure löst sich unter starker Erhitzung in Wasser, sie wirkt nicht so energisch auf organische Substanzen ein, wie die reine Säure, entzündet aber, besonders im flüssigen Zustande, Holz und Papier.

Krystalli-
sirte Ueber-
chlorsäure.

Wenn verdünnte Säure destillirt wird, so geht zuerst Wasser über, dann verdünntere Säure, bei 203°C . wird der Siedepunkt constant, und es geht eine Säure über, welche 72,3 Proc. Ueberchlorsäurehydrat enthält.

Die Ueberchlorsäure ist eine starke Säure und bildet mit Basen die überchlorsauren Salze, die sich im Allgemeinen den chlorsauren ähnlich verhalten.

Darstellung. Man gewinnt die Ueberchlorsäure durch Destillation des überchlorsauren Kalis mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure, oder in ähnlicher Weise, wie die Chlorsäure, durch Zersetzung des überchlorsauren Kalis durch Kieselfluorwasserstoffsäure. Das überchlorsaure Kali, den Ausgangspunkt für die Gewinnung der Ueberchlorsäure, erhält man durch Schmelzen des chlorsauren Kalis, bis das-

Darstellung.

selbe bei gleicher Temperatur nicht mehr reichlich Sauerstoff entwickelt. Die geschmolzene Masse ist dann in ein Gemenge von leicht löslichem Chlorkalium und schwerlöslichem überchlorsaurem Kali verwandelt, aus welchem man durch Auflösen und Krystallisirenlassen das überchlorsaure Kali vom Chlorkalium trennt.

Auch durch Kochen von Kieselfluorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali kann Ueberchlorsäure dargestellt werden.

Unterchlorige Säure.

Formel ClO. Aeq. 43,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 81,59, Sauerstoff 18,41.

Eigenschaf-
ten.

Die unterchlorige Säure stellt eine dunkelrothe, schon bei $+ 20^{\circ}\text{C}$. siedende Flüssigkeit dar, welche sich bei dieser Temperatur in ein rothgelbes Gas von 2,97 specif. Gewicht verwandelt und dann, um wieder flüsig zu werden, bis unter $- 20^{\circ}\text{C}$. abgekühlt werden muss.

Sie ist in
hohem
Grade ex-
plosiv.

Das unterchlorigsaure Gas besitzt einen durchdringenden, chlorartigen Geruch und ist so explosiv, dass es schon durch die Wärme der Hand und in Berührung mit Kohle bei gewöhnlicher Temperatur unter Detonation in 1 Volumen Chlorgas und $\frac{1}{2}$ Volumen Sauerstoffgas zerfällt. Mit den meisten brennbaren Körpern, wie Phosphor, Schwefel, Selen u. a. m., verpufft es ebenfalls. Im Sonnenlichte erfolgt die Zersetzung in Chlor und Sauerstoff langsam und ohne Explosion. Auch gepulverte Metalle verbrennen darin zuweilen mit Explosion. Chlorwasserstoffsäure zersetzt sich damit in Chlor und Wasser: $\text{ClO} + \text{HCl} = 2 \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. Organische Körper werden dadurch zerstört.

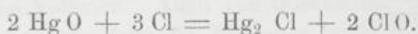
Wässrige
unterchlo-
rige Säure
wirkt ener-
gisch blei-
chend, und
ist das
wirksame
Princip
der soge-
nannten
Bleichsalze.

Das unterchlorigsaure Gas ist in Wasser in reichlicher Menge löslich. Die wässrige Lösung der unterchlorigen Säure besitzt eine gelbe Farbe, einen penetranten, dem Chlor etwas ähnlichen Geruch, schmeckt und wirkt ätzend, färbt die Haut braun, und erzeugt bei längerer Einwirkung auf letztere Geschwüre. Sie ist ein ausgezeichnetes Bleichmittel, indem sie organische Materien überhaupt und namentlich auch gefärbte zersetzt. Die sogenannten Bleichsalze verdanken ihr die Bleichkraft. Sie ist ferner ein ausgezeichnetes Oxydationsmittel. In verdünntem Zustande lässt sie sich unzersetzt destilliren, in concentrirterem dagegen wird sie schon im Dunkeln, schneller im Sonnenlichte von selbst in Chlor und Chlorsäure oder chlorige Säure zersetzt. Wässrige unterchlorige Säure und Salzsäure sehr kalt gemischt, geben zur Bildung von festem Chlorhydrat Veranlassung. Die unterchlorigsauren Salze finden wegen ihrer eminenten Bleichkraft eine ausgedehnte technische Anwendung.

Darstellung.

Darstellung. Die liquide unterchlorige Säure erhält man durch Einwirkung von Chlorgas auf Quecksilberoxyd bei niederer Temperatur und Verdichtung des entweichenden unterchlorigsauren Gases durch starke

Abkühlung mittelst einer Kältemischung. Die Einwirkung wird durch nachstehende Formelgleichung veranschaulicht:



Die wässrige unterchlorige Säure erhält man am einfachsten, indem man gepulvertes, in etwas Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche bringt und schüttelt. Es bildet sich wie oben Quecksilberchlorür und unterchlorige Säure, die sich im Wasser auflöst, und durch Filtration von dem unlöslichen Quecksilberchlorür getrennt wird. Die unterchlorigsauren Salze werden durch Einwirkung von Chlorgas auf die entsprechenden Basen bei Gegenwart von Wasser erhalten.

Chlorige Säure.

Formel ClO_3 . Aeq. 59,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 59,63, Sauerstoff 40,37.

Die chlorige Säure ist ein tief grüngelbes Gas von heftigem, chlor-ähnlichem Geruch und sehr nachtheiliger Einwirkung auf die Respirationsorgane. Sie entfärbt Lackmuspapier und Indigolösung, wirkt überhaupt sehr energisch (etwa 14mal stärker wie Chlor) bleichend, ist schwerer wie atmosphärische Luft, indem ihr spezifisches Gewicht gleich 2,646 gefunden wurde, und ist in hohem Grade explosiv. Bis auf etwa 57°C . erwärmt, zerfällt sie unter Explosion in Chlor- und Sauerstoffgas. Auch durch directes Sonnenlicht wird sie rasch zersetzt, im zerstreuten Tageslichte erfolgt die Zersetzung langsamer. Mit brennbaren Körpern, überhaupt mit den meisten Metalloiden, namentlich mit Tellur und Arsen, explodirt sie ebenfalls. Von Quecksilber wird das Gas der chlorigen Säure absorhirt. Wasser von 8° bis 10°C . löst davon mehr wie das 10fache Volumen auf; die wässrige Auflösung schmeckt und wirkt ätzend, besitzt eine grüngelbe Farbe, und wirkt energisch auf viele Metalle ein, die sie zum Theil in Chlorverbindungen, zum Theil in Oxyde verwandelt; fein vertheilten amorphen Phosphor löst sie fast augenblicklich auf.

Eigen-
schaften.

Sie ist
ebenfalls
sehr ex-
plosiv.

Das Gas der chlorigen Säure ist bisher noch nicht verdichtet worden. Mit Basen bildet sie die chlorigsauren Salze. Von diesen ist das Bleisalz dadurch merkwürdig, dass es mit Schwefel gemengt, diesen beim Reiben entzündet. Grössere Quantitäten eines Gemenges von chlorigsaurem Bleioxyd und Schwefel oder auch gewissen Schwefelmetallen, explodiren nach einiger Zeit von selbst mit grosser Gewalt.

Darstellung. Man erhält die chlorige Säure durch Einwirkung von salpetriger Säure auf chlorsaures Kali, leichter noch durch sehr gelindes Erwärmen eines Gemenges von chlorsaurem Kali, arseniger Säure und verdünnter Salpetersäure. Die arsenige Säure oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure zu Arseniksäure, und die entstandene

Darstellung.

salpetrige Säure reducirt die Chlorsäure zu chloriger Säure. Die Wirkung der salpetrigen Säure auf die Chlorsäure wird ausgedrückt durch die Formelgleichung:



Volumenverhältnisse der chlorigen und unterchlorigen Säure.

Volumen-
verhältnisse.

Aus der Analyse der unterchlorigen Säure ergibt sich, dass 1 Volumen unterchlorigsaures Gas besteht aus

1 Vol. Chlorgas	2,4400
$\frac{1}{2}$ „ Sauerstoffgas . .	0,5528
<hr/>	
1 Vol. unterchlorige Säure	2,9928

eine Zahl, die mit der durch den Versuch gefundenen: 2,977, übereinstimmt.

Da aber, wie wir gesehen haben, das Aequivalentvolumen des Chlors = 2 Volumina ist, und die Formel der unterchlorigen Säure ClO , so sind in einem Aequivalent unterchloriger Säure 2 Vol. Chlor mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol., dem Aequivalentvolumen der unterchlorigen Säure, verdichtet.

Das spezifische Gewicht der chlorigen Säure wurde = 2,646 gefunden. Die Formel ist ClO_3 . Da nun das Aequivalentvolumen des Chlors = 2 Vol., das des Sauerstoffs = 1 Vol. ist, so wären in der chlorigen Säure

2 Vol. Chlorgas	4,8800
3 „ Sauerstoffgas . .	3,3168
<hr/>	
zu 3 Vol. chloriger Säure .	8,1968

verdichtet, und 1 Volumen chlorige Säure würde

$$\frac{8,1968}{3} \text{ 2,702 wägen.}$$

Die gefundene Zahl 2,646 entfernt sich davon nicht sehr.

Unterchlorsäure.

Formel ClO_4 . Aeq. 67,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 52,56, Sauerstoff 47,44.

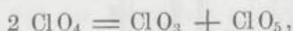
Eigen-
schaften.

Gelbrothe, bei $+ 20^\circ \text{C}$. bereits siedende Flüssigkeit, sich in ein schweres, dunkelgelbes Gas von eigenthümlichem, chlorartigem Geruch verwandelnd. Das Unterchlorsäuregas explodirt bereits bei gelinder Erwärmung (bis auf etwa 60°C .) unter Feuererscheinung, wobei 1 Vol. des Gases in 1 Vol. Sauerstoff- und $\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas zerfällt. Auch im flüssigen Zustande explodirt die Unterchlorsäure, namentlich bei Gegenwart orga-

Ebenfalls
sehr explo-
siv.

nischer Stoffe, mit grosser Gewalt. Im Sonnenlichte zerfällt das Unterchlorsäuregas allmählich in seine beiden Bestandtheile. Wasser absorbirt davon sein 20faches Volumen. Auch von Quecksilber wird es absorbirt. Auf oxydirbare Körper, wie Schwefel, Phosphor, wirkt die Unterchlorsäure sehr heftig ein und detonirt mit denselben.

Die Unterchlorsäure bildet ganz ähnlich der Untersalpetersäure keine eigenthümlichen Salze. Wird sie mit Basen zusammengebracht, so zerfällt sie in ein chlorsaures und ein chlorigsaurer Salz. Die Unterchlorsäure könnte daher als eine Verbindung von chloriger Säure mit Chlorsäure betrachtet werden:



sowie die Untersalpetersäure als eine Verbindung von Salpetersäure mit salpetriger Säure betrachtet wird.

Darstellung. Die Unterchlorsäure wird durch vorsichtiges Erwärmen von chlorsaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure erhalten. Diese Operation ist aber sehr gefährlich, da durch Explosion der gebildeten Unterchlorsäure leicht der ganze Apparat zerschmettert werden kann.

Bildet keine eigenthümlichen Salze und ist wahrscheinlich eine Verbindung von chloriger Säure mit Chlorsäure.

Darstellung.

Chemische Technik und Experimente.

Zur Darstellung der Chlorsäure versetzt man eine Auflösung von chlorsaurem Kali mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure; dadurch wird alles Kali als Fluorkieselkalium gefällt, die Chlorsäure und überschüssige Kieselfluorwasserstoffsäure bleiben in Lösung. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit Barytwasser, indem man letzteres bis zur alkalischen Reaction zusetzt, wobei abermals ein Niederschlag entsteht, indem die noch in Lösung vorhandene Kieselfluorwasserstoffsäure als unlösliches Kieselfluorbaryum abgeschieden wird, während der gebildete chlorsaure Baryt in Lösung bleibt. Man filtrirt und verdampft das Filtrat bis zum Auskrystallisiren des chlorsauren Baryts. Letzteren löst man wieder in Wasser auf, und versetzt die wässrige Lösung so lange vorsichtig mit Schwefelsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Hierauf filtrirt man den gefällten schwefelsauren Baryt ab, und concentrirt die Auflösung der reinen Chlorsäure unter dem Recipienten der Luftpumpe bis zur Syrupconsistenz.

Darstellung der Chlorsäure.

Die Ueberchlorsäure erhält man am Besten durch Destillation von 1 Thl. überchlorsaurem Kali mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure, bis die übergehenden Tropfen in der Vorlage nicht mehr erstarren. Bei vorsichtigem Erhitzen der erhaltenen Krystalle von krystallisirter Ueberchlorsäure in einer Retorte tritt bei 110° C. Zersetzung ein, es bleibt eine wässrigere Säure zurück, und farbloses reines Ueberchlorsäurehydrat geht über.

Darstellung der Ueberchlorsäure.

Die krystallisirte Ueberchlorsäure erhält man am Leichtesten rein, wenn man das reine Ueberchlorsäurehydrat vorsichtig mit so viel Wasser mischt, dass die Mischung beim Erkalten zu Krystallen erstarrt.

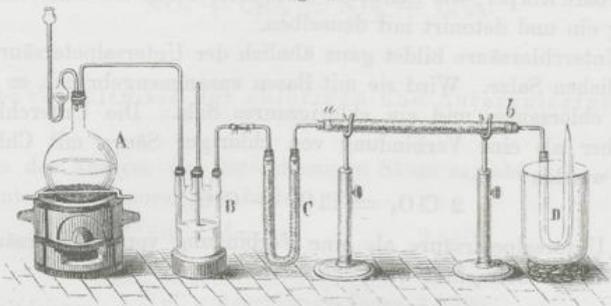
Zur Darstellung der liquiden unterchlorigen Säure dient der Apparat Fig. 93 (a. f. S.).

der liquiden unterchlorigen Säure.

Man füllt die Röhre *ab* mit gelbem Quecksilberoxyd, das zuvor auf 300° bis 400° C. erhitzt wurde, und lässt, nachdem man an das Rohr *ab* ein U-förmiges in einer Kältemischung stehendes Verdichtungsrohr *D* angefügt und das Rohr *ab* selbst mit Eis umgeben hat, einen langsamen Strom von Chlorgas durchstreichen. In *D* sammelt sich die liquide unterchlorige Säure an, aber nur, wenn jede Tem-

peraturerhöhung aufs Sorgfältigste vermieden wird, da sich sonst die unterchlorige Säure vollständig zersetzen würde. *A* ist das Chlorentwickelungsgefäß, *B* eine Waschflasche, *C* ein Chlorcalciumrohr.

Fig. 93.



Der einfachsten Methode der Darstellung der wässrigen unterchlorigen Säure wurde bereits im Texte Erwähnung gethan. Eine weitere Erläuterung erscheint unnöthig.

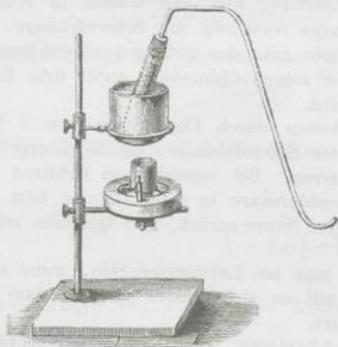
Darstellung
der chlori-
gen Säure.

Die bequemste Methode der Darstellung der chlorigen Säure ist folgende: Ein Gemenge von 2 Thln. chloresäurem Kali, 3 Thln. reiner Salpetersäure von 1,30 specif. Gewicht, 0,6 bis 0,8 Thl. Rohrzucker und 3 bis 4 Thln. Wasser wird im Wasserbade in einem langhalsigen Kolben erhitzt, der bis zur Hälfte seines Halses mit den Entwicklungsmaterialien gefüllt ist. Es ist gut, die Temperatur nicht über 50° C. zu steigern, jedenfalls aber ist es rathsam, die Entwicklungsgefäße mit einem Tuche zu umgeben, um sich vor den Folgen einer etwaigen Explosion zu schützen. Das entwickelte Gas leitet man auf den Boden trockner Flaschen, oder zur Absorption des Gases in Wasser.

Darstellung
der Unter-
chlorssäure.

Auch die Gewinnung der Unterchlorsäure verlangt grosse Vorsicht. Der Apparat Fig. 94 dient zur Darstellung dieser Verbindung. Man bringt geschmolzenes und gröblich zerstoßenes chlor-

Fig. 94.



saures Kali in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, giesst concentrirte Schwefelsäure darauf, und fügt ein Gasleitungsrohr an, welches man bis auf den Boden einer gut ausgetrockneten kleinen Flasche gehen lässt. Die Röhre wird hierauf im Wasserbade langsam mit der Vorsicht erwärmt, dass die Mischung in der Röhre über das Niveau des Wassers im Wasserbade reicht, weil sonst das Gas explodiren könnte. Dadurch, dass man die Flasche in eine Kältemischung bringt, verdichtet man das Unterchlorsäuregas. Nach Jacquelin erhält man ganz ohne Gefahr Unterchlorsäuregas, indem man in einen Kolben mit geradem und langem Halse 80 Grm. chloresäures Kali bringt,

und ein Gemisch aus gleichen Raumtheilen reiner Schwefelsäure und Wasser darauf giesst, so dass der Kolben bis zur Hälfte seines Halses gefüllt ist. Man erwärmt bis 70° C., und leitet das Gas, um es zu trocknen, durch Chlorcalciumröhren, und von da entweder in kleine Flaschen oder in Wasser, wobei es aber theilweise zersetzt wird.

Es mag hier ein- für allemal bemerkt sein, dass es minder Geübten dringend abzurathen ist, sich mit der Darstellung der Sauerstoffverbindungen des Chlors, welche explosiver Natur sind, zu befassen, da nur mit der Ausführung chemischer Operationen Vertraute jene Sicherheit und jene Umsicht in der Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmassregeln besitzen werden, welche allein Abwendung aller Gefahr zu gewährleisten im Stande ist.

Der heftigen explosiven Wirkung halber ist es auch nicht rathsam, mit diesen Verbindungen viel zu experimentiren, und dürften folgende Experimente zur Erläuterung dieser Wirkungen genügen:

1. Man reibt einige Gran chlorsaures Kali mit Schwefelblumen in einer Reibschale tüchtig zusammen, es erfolgen peitschenknallähnliche Explosionen, die aber bei zu grosser Menge der Substanzen leicht so heftig sein können, dass die Reibschale zertrümmert wird. Soll das Experiment gelingen, so müssen Reibschale und die Ingredienzen trocken sein, und die Reibschale muss einen unglasirten Boden besitzen. 2. Man bringt einige Kryställchen von chlorsaurem Kali mit etwas Schwefel vermengt auf eine harte Unterlage: einen Amboss, oder einen verkehrt gestellten Metallschüssel, und schlägt mit dem Hammer darauf, wobei ebenfalls ein starker Knall erfolgt. 3. Man mengt gepulvertes chlorsaures Kali mit Schwefelblumen und fein gepulverter Holzkohle, wobei man sehr vorsichtig zu Werke gehen muss, damit durch die Reibung keine Explosion stattfindet, und nähert dem in ein Schälchen gebrachten Gemenge eine Flamme: es erfolgt eine glänzende Verbrennung; 4. eine solche erfolgt auch, wenn man einige Gran zerriebenes chlorsaures Kali mit etwas Zucker mengt, wenn man sehr vorsichtig sein will, durch blosses Zerreiben mit dem Finger oder einer Federfahne auf Papier, das Gemenge in ein Schälchen bringt, und nun einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure von einem Glasstabe auf das Gemisch fallen lässt. 5. Eine schiesspulverartige Mischung erhält man durch Vermengen von 28 Thln. gelbem Blutlaugensalz, 23 Thln. weissem Rohrzucker und 49 Thln. chlorsaurem Kali (weisses Schiesspulver). Sie brennt in Berührung mit einem brennenden Körper wie Schiesspulver ab. 6. Man schüttet etwa 2 Drachmen krystallisirtes chlorsaures Kali in ein tiefes, mit Wasser angefülltes Glas, wirft dann einige Stückchen Phosphor zum Salze, und lässt hierauf aus einer Pipette oder einer Trichterröhre oder einem Stechheber mit enger Ausflussöffnung concentrirte Schwefelsäure zu dem Salze fliessen. Fig. 95.

Fig. 95.



selbst explodirt. Dieser Versuch erfordert aber sehr grosse Vorsicht, da die Schwefelsäure dabei leicht herausgeschleudert wird.

Experimente zur Erläuterung der heftigen und detonirenden Wirkungen der Sauerstoffverbindungen des Chlors.

Unter leichten Erschütterungen entwickelt sich ein grünelbes Gas, welches sich im Wasser sogleich auflöst, und welches in dem Momente seiner Entwicklung den Phosphor entzündet, der daher unter Wasser mit glänzendem Lichte verbrennt. — In diesem und dem vorhergehenden Versuche ist es die durch die Schwefelsäure aus dem chlorsauren Kali entwickelte Unterchlorsäure, die hier den Phosphor und dort den Zucker verbrennt. 7. Uebergiesst man trocknes chlorsaures Kali in einer Proberöhre mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich unter sehr heftiger Einwirkung ein gelbes Gas, welches Unterchlorsäure ist, die häufig von

Chlor und Stickstoff.

Chlorstickstoff.

Formel NCl_3 . Aeq. 49,5. Procentische Zusammensetzung: Stickstoff 11,6,
Chlor 88,4. Specif. Gewicht 1,653 (Wasser = 1).

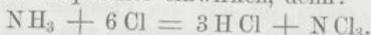
Eigen-
schaften.

Der ex-
plosivste
aller Körper.

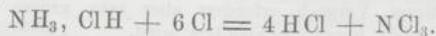
Schwere, ölige, orangegelbe Flüssigkeit von 1,653 specif. Gewicht, von Augen und Nase reizendem und angreifendem Geruch. Unlöslich in Wasser. Kann bei $+70^\circ\text{C}$. unzersetzt destillirt werden, bis auf etwa $+96^\circ\text{C}$. aber erwärmt, mit furchtbarem Knall, und selbst gusseiserne Gefässe zerschmetternd, explodirend, indem sie dabei in ihre Bestandtheile zerfällt. Diese gefährlichste aller Verbindungen wird überhaupt durch die verschiedensten und unbedeutendsten Veranlassungen unter heftiger Explosion zersetzt, ja zuweilen sogar von selbst, ohne äussere nachweisbare Veranlassung. Die Körper, die durch blosser Berührung die Explosion des Chlorstickstoffs zur Folge haben, sind vorzugsweise Phosphor und sauerstofffreie Phosphorverbindungen, Selen, Arsen, Kali, Ammoniak, Palmöl, Fischthran, Baumöl, fette Oele, Terpentinöl, Cautschouk. Unter Wasser längere Zeit aufbewahrt, zersetzt sich der Chlorstickstoff allmählich und ohne Explosion in salpetrige Säure und Chlorwasserstoffsäure.

Darstellung.

Darstellung. Der Chlorstickstoff bildet sich nicht direct durch unmittelbare Vereinigung seiner Bestandtheile, sondern durch Einwirkung von Chlor auf die Wasserstoffverbindung des Stickstoffs, die wir Ammoniak nennen. Ueberall da, wo Chlor in eine Flüssigkeit geleitet wird, welche Ammoniak oder ein Ammoniaksalz enthält, kann sich Chlorstickstoff bilden, ein Umstand, der nie ausser Acht gelassen werden darf und namentlich bei der Bereitung des Stickstoffs aus Chlor und Ammoniak wohl ins Auge zu fassen ist (vgl. S. 122). Damit sich übrigens aus Chlor und Ammoniak Chlorstickstoff bilden kann, müssen auf 1 Aeq. Ammoniak nicht weniger wie 6 Aeq. Chlor einwirken, denn:



Der Chlorstickstoff wird durch Einleiten von Chlorgas in eine bis auf etwa 30°C . erwärmte Lösung von Salmiak (chlorwasserstoffsäures Ammoniak) dargestellt:



Chlor und Schwefel.

Chlor und
Schwefel.

Chlor und Schwefel verbinden sich mit einander in mehreren Verhältnissen, und zwar auf directem Wege durch unmittelbare Vereinigung. Die wichtigste dieser Verbindungen ist:

Cl S

ClS₂ = Schwefelchlorür . . 35,5 : 32

Eine zweite, das Schwefelchlorid, ClS, scheint nach neueren Untersuchungen ein Gemenge von Schwefelchlorür, ClS₂, mit einer chlorreicheren für sich noch nicht isolirten Verbindung ClS zu sein.

Beide sind Flüssigkeiten und entstehen durch directe Einwirkung von Chlorgas auf Schwefel. Die erste bei überschüssig vorhandenem Schwefel, die zweite, wenn Chlor vorherrscht.

Schwefelchlorür.

Formel ClS₂. Aeq. 67,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 52,6, Schwefel 47,4.

Rothgelbe, an der Luft heftig rauchende und höchst unangenehm ^{Eigen-}erstickend riechende Flüssigkeit von 1,687 specif. Gewicht. Bei 138° C. ^{schaften.}siedend und sich in ein Gas verwandelnd, dessen Dichtigkeit = 4,668 gefunden wurde. Schmeckt sauer, heiss und bitter, sinkt in Wasser zu Boden, zersetzt sich aber damit allmählich; sehr gutes Lösungsmittel für Schwefel, von dem es bei gewöhnlicher Temperatur 67 Procent aufnimmt.

Findet gegenwärtig eine ausgedehnte Anwendung zum Vulkanisiren des Cautschouks.

Schwefelchlorid.

Formel ClS. Aeq. 51,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 68,91, Schwefel 31,09.

Dunkelrothe, ununterbrochen Chlorgas ausstossende Flüssigkeit von 1,625 specif. Gewicht und starkem, unangenehmem Geruch, bei 64° C. siedend und sich in einen Dampf von 3,549 specif. Gewicht verwandelnd. Das Licht scheint auf diese Verbindung zerlegend einzuwirken.

Man erhält das Schwefelchlorid durch Behandlung von Schwefelchlorür mit Chlorgas. Vergl. das über die Existenz dieser Verbindung weiter oben Gesagte.

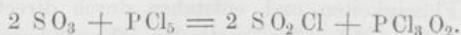
Schwefeloxychlorid.

Formel SO₂Cl. Aeq. 67,5. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 23,70,
Sauerstoff 23,70, Chlor 52,60.

Farblose bewegliche erstickend riechende Flüssigkeit von 1,65 specif. Gewicht, bei 77° C. siedend und sich in einen Dampf verwandelnd, dessen

Dichtigkeit = 4,668 gefunden wurde. Zerfällt mit Wasser sofort in Schwefelsäure und Salzsäure.

Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf ein Gemenge von trockenem schwefligsaurem und Chlorgasé, ferner beim Vermischen von Schwefelsäure-Anhydrid mit Phosphorchlorid:



Auch beim Erhitzen von schwefelsaurem Bleioxyd mit Phosphoroxychlorid wird diese Verbindung gebildet.

Chlor und Selen.

Chlor und Selen.

Mit Selen bildet das Chlor ganz ähnliche Verbindungen, wie mit Schwefel. Bis jetzt sind zwei bekannt, das Selenchlorür, Cl_2Se_2 , und ein Selensuperechlorür, Cl_2Se . Sie verhalten sich im Allgemeinen ähnlich den Schwefelverbindungen. Ausserdem ist ein Selenacichlorür, SeCl_2 , SO_2 , eine Verbindung von Selenchlorür mit seleniger Säure, dargestellt: eine gelblich gefärbte bei 220°C . siedende Flüssigkeit von 2,4 specif. Gewicht, die in Wasser gelöst in Salzsäure und selenige Säure zerfällt.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Chlorstickstoffs.

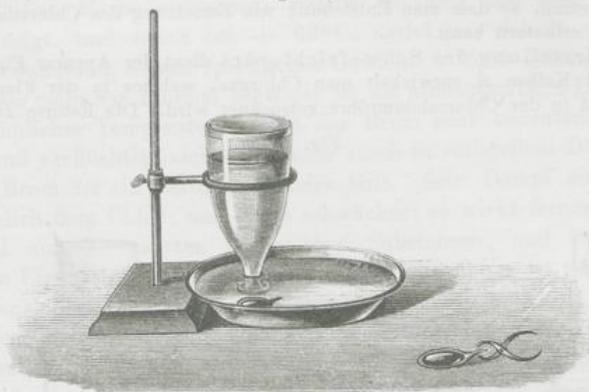
Um Chlorstickstoff darzustellen, füllt man eine Glasglocke mit einer nicht ganz gesättigten Lösung von reinem Salmiak an, stülpt sie hierauf in eine mit derselben Flüssigkeit gefüllte Schale um, und leitet hierauf in die Glocke einen langsamen Strom von Chlorgas. Die Flüssigkeit färbt sich bald gelblich, und es bilden sich ölige Tropfen, die zu Boden sinken: Chlorstickstoff. Noch sicherer ist folgende Methode:

Man löst eine Unze reinen, namentlich von brenzlichem Oele freien Salmiaks in wenig siedendem Wasser auf, filtrirt die Lösung und verdünnt sie mit destillirtem Wasser bis zu 3 Pfund. In diese auf 32°C . erwärmte, in eine Schale gegossene Lösung wird eine mit Chlorgas gefüllte Zweipfund-Flasche von der in Fig. 96 abgebildeten Form umgekehrt hingestellt, indem man den Hals der Flasche durch den Ring eines Stativs steckt; hierauf stellt man unter den Hals der Flasche und in die grössere Schale ein kleines Schälchen von Blei. (Auch für sich abgebildet.) Das Chlorgas wird absorbirt, und es bildet sich Chlorstickstoff, der in grossen Tropfen zu Boden sinkt, und sich im Bleischälchen ansammelt. Hat sich eine kleine Menge davon angesammelt, so nimmt man das Bleischälchen weg, ohne an die Flasche zu stossen. Findet nämlich eine Explosion in dem Bleischälchen statt, so wird letzteres gewöhnlich nur ausgebogen, während Glas etc. zertrümmert würde. Es ist durchaus nöthig, eine Flasche von der abgebildeten Form zu wählen, denn nimmt man eine gewöhnliche mit unter scharfem Winkel einspringenden Halse, so gelangt ein Theil des Chlorstickstoffs gar nicht in das Bleischälchen, sondern bleibt auf der Einbuchtung der Flasche liegen. Den ganzen Apparat versinnlicht Fig. 96.

Niemand möge versuchen, Chlorstickstoff darzustellen, der nicht im Besitze eines wohleingerichteten Laboratoriums und derjenigen Apparate ist, durch die man sich vor den Wirkungen einer Explosion schützen kann. Die unabweislichen Vorsichtsmassregeln sind folgende: Man umgebe den Apparat mit einem Draht-

oder Pappschirme, nähere sich demselben nur das Gesicht mit einer Maske, und die Hände mit dicken Handschuhen bedeckt. Man hüte sich die Flasche, um das

Fig. 96.



Herabfallen der Tropfen zu beschleunigen, zu bewegen, denn dies ist eine der häufigsten Veranlassungen der Explosion, und nehme endlich alles Experimentiren damit nur durch Masken wohlgeschützt, und in geeigneten Räumen vor.

Die Eigenschaft des Chlorstickstoffs, sich unter Wasser allmählich zu zersetzen, giebt ein Mittel an die Hand, um sich vor den Wirkungen desselben, wenn sich derselbe bei einer chemischen Operation zufällig gebildet haben sollte, zu schützen. Man verschliesst nämlich in einem solchen Falle das Zimmer, in welchem sich der Apparat befindet, und betritt es erst wieder nach einigen Tagen.

Das einfachste und wenigst gefährliche Experiment, um von der Kraft der Explosion des Chlorstickstoffs einen Begriff zu geben, besteht darin, einen Tropfen davon von etwas Löschpapier aufsaugen zu lassen, und dieses dann schnell einer Flamme zu nähern, wobei ein stärkerer Knall wie der eines Büchenschusses erfolgt.

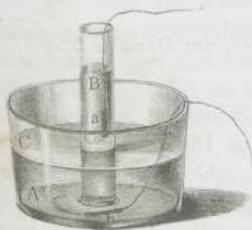
Experi-
mente mit
Chlorstick-
stoff.

Um die gewaltsamen Wirkungen desselben zu zeigen, legt man auf eine sorgfältig gereinigte Theetasse etwas mit Wasser bedeckten Chlorstickstoff, stellt die Tasse auf ein loses Brett auf den Boden, und bringt hierauf den Chlorstickstoff dadurch zum Explodiren, dass man ihn mit einem heissen Eisen oder einem in Baumöl getauchten Stocke berührt. Das Wasser wird umhergeschleudert, und die Tasse tief in das Brett geschlagen.

Auf ganz gefahrlose Weise erläutert man in nachstehender Weise die Bildung und Eigenschaften des Chlorstickstoffs, Fig. 97.

Darstellung
des Chlor-
stickstoffs.

Fig. 97.



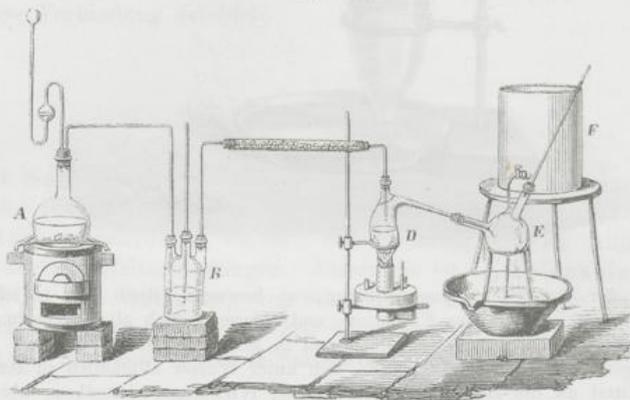
Die etwa ein Pfund Wasser haltende Glasschale *A* füllt man mit einer bei 28° C. gesättigten Salmiaklösung, und stellt den unten mit Blase verschlossenen, oben offenen, ebenfalls mit Salmiaklösung gefüllten Glascylinder *B* hinein. Man gießt dann auf die Salmiaklösung im Glascylinder eine etwa liniendicke Schicht von Terpentinöl, und senkt den in einen Platinblechstreifen *a* von etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll Länge endigenden positiven Pol *a* einer aus etwa sechs Elementen bestehenden kräftigen Batterie in die Salmiaklösung im Cylinder *B*, während der ebenso beschaffene negative Pol *b*, 1 bis 2 Zoll unterhalb der Thierblase, und in schräger Lage in die Glasschale eingebracht wird. Sowie die Kette ge-

geschlossen ist, entwickeln sich am Pole *a* kleine gelbliche Tröpfchen von Chlorstickstoff, die zum Theil an das Niveau der Salmiaklösung emporsteigen und sich sogleich, wie sie mit den Terpentinöl in Berührung kommen, unter schwacher Verpuffung zersetzen, so dass man Entstehung wie Zersetzung des Chlorstickstoffs auf diese Weise erläutern kann.

Darstellung
des Chlor-
schwefels.

Zur Darstellung des Schwefelchlorürs dient der Apparat Fig. 98. In dem Kolben *A* entwickelt man Chlorgas, welches in der Flasche *B* gewaschen und in der Chlorecalciumröhre getrocknet wird. Die Retorte *D*, in wel-

Fig. 98.



cher sich gereinigte Schwefelblumen befinden, ist mit der durch kaltes Wasser abgekühlten Vorlage *E* verbunden. Das langsam entwickelte Chlorgas wird fast bis auf die Oberfläche des durch eine untergestellte Lampe erhitzten Schwefels geleitet, wobei sich allmählich Schwefelchlorür bildet, welches in die Vorlage überdestillirt. Man setzt die Operation fort, bis beinahe aller Schwefel verschwunden ist. Der durch aufgelösten Schwefel verunreinigte in der Vorlage angesammelte Chlorschwefel wird durch eine Destillation für sich gereinigt.

Derselbe Apparat kann zur Darstellung des Schwefelchlorids Anwendung finden, in welchem Falle das Schwefelchlorür in der Retorte *D* nicht erwärmt wird, während das Chlorgas durchstreicht; auch ist der Apparat an einem gegen starkes Licht geschützten Orte aufzustellen. Aus dem mit Chlorgas gesättigten Chlorür wird das Chlorid durch Destillation aus dem Wasserbade abgeschieden, während fort und fort Chlor durch den Apparat geleitet und die Vorlage durch Eis abgekühlt wird.

B r o m.

Symbol Br. Aeq. 80. Specif. Gewicht bei 0° 3,1872, des Dampfes 5,39
(Atmosph. Luft = 1).

Eigen-
schaften.

Das Brom ist eine tief rothbraune, in dicken Schichten fast schwarz, in sehr dünnen Schichten und bei durchfallendem Lichte hyacinthroth erscheinende Flüssigkeit von sehr unangenehmem, chlorähnlichem, aber doch eigenthümlichem Geruch, scharfem, schrumpfendem Geschmack und sehr ätzender Beschaffenheit. — Das Brom kann alle drei Aggregat-