

Chlor.

Symb. Cl. Aequivalentgewicht = 35,5. Atomgewicht Cl = 35,5. Molekulargewicht Cl Cl = 71. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1) 35,5. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) 2,458 berechnet, 2,41 gefunden. Tropfbarflüssig: 1,38 (Wasser = 1). Absol. Gewicht des Gases 1000 CC. = 1 Litre wiegen bei 0° und 0,76 Mm. Barometerstand 35,5 Krith = $35,5 \times 0,0896 = 3,1808$ Grm.

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 ceërcibles 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.

Das Chlorgas ist viel schwerer, als die bis nun abgehandelten einfachen Gase, es ist nämlich 35,5 mal schwerer als Wasserstoffgas und nahezu $2\frac{1}{2}$ mal schwerer, als atmosphärische Luft. Aus diesem Grunde kann es auch in leeren Glasflaschen aufgefangen 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 $+8^{\circ}$ C. Chlorgas ein, so bildet sich ein krystallinischer Körper, eine chemische Verbindung des Chlors mit Wasser, ein sogenanntes Hydrat desselben: Chlorhydrat, welches nach der Formel $\text{Cl} + 10 \text{ aq.}$ 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

Das Chlor wirkt bleichend und Riech- und Ansteckungsstoffe zerstörend.

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.

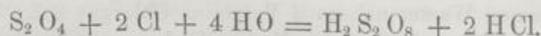
Zersetzung des Chlorwassers im Lichte.

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 ($\text{Cl} + \text{HO} = \text{HCl} + \text{O}$). Ueberall, wo Chlor im Lichte mit Wasser zusammentrifft, erfolgt diese Zerlegung und es wird dadurch das Chlor, indem es Sauerstoff aus dem Wasser freimacht, zu einem allerdings indirecten, aber sehr energischen Oxydationsmittel.

Chlor ist ein sehr energisches Oxydationsmittel.

Aus diesem Grunde lässt sich annehmen, dass die bleichende Wirkung des Chlors, unter Umständen auf einem combinirten Prozesse 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 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 verlischt, allein die vom Dochte aufsteigende Rauchsäule wird durch das Chlor wieder entzündet und brennt mit rother, stark russender Flamme.

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.

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 sofort 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 und ähnliche Stoffe, wie Wismuth, Arsen, Antimon, ebenso unächtes Blattgold, eine Legirung von Kupfer und Zink, ja man kann sogar gewisse Metalldrähte im Chlorgase 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.

Mit Wasserstoff vereinigt es sich im Sonnenlichte unter Explosion,

mit gewissen Metallen unter Feuererscheinung.

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.

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.

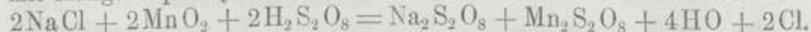
Darstellung.

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.

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



Die Umsetzung, welche stattfindet, besteht sonach darin, dass schwefelsaures Natrium und schwefelsaures Manganoxydul gebildet werden, welche im Rückstande bleiben, während das Chlor des Kochsalzes als

Gas in Freiheit gesetzt und der Wasserstoff der Schwefelsäure als Wasser abgeschieden 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 absorbirt wird. Das Chlorwasser erhält man durch Einleiten von Chlorgas in reines destillirtes Wasser von mindestens $+ 11^{\circ}\text{C.}$, unter möglichster Abhaltung des Lichtes.

Anwendungen des Chlors.

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 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. 87 abgebildete Apparat.

Man bringt den gepulverten Braunstein in den Kolben, giesst durch die Trichteröhre 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, 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 absorbirt 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

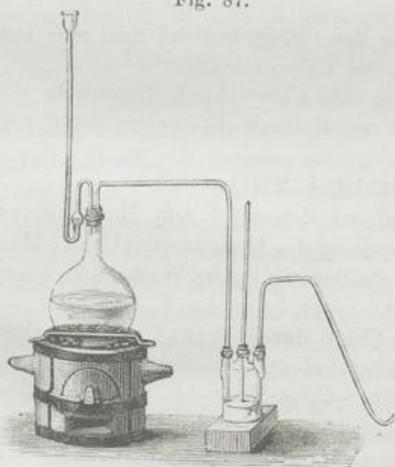
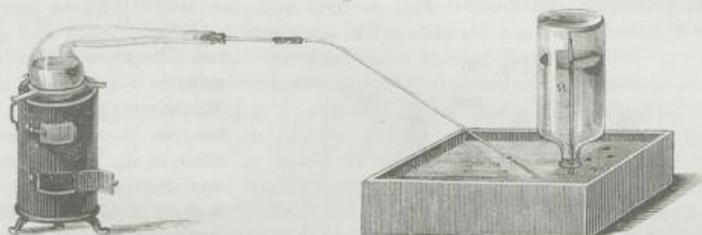


Fig. 87.

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. 88 abgebildete Stellung und wird an

Fig. 88.



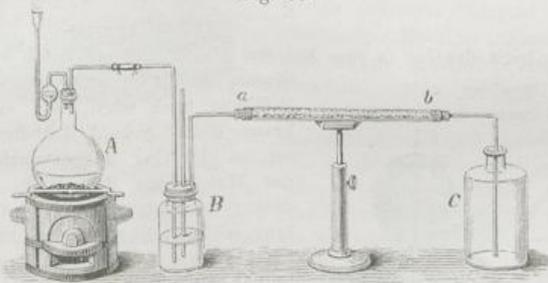
die Retorte erst befestigt, nachdem sie mit ihrem Schenkel *a* in die bereits auf der Brücke der pneumatischen Wanne stehende und mit warmem Wasser gefüllte Flasche oder Glocke eingeführt ist. Auch kann man, um sich noch besser vor den Wirkungen des Chlorgases zu schützen, mehrfach zusammengelegte, mit 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 als reines Wasser.

Zur Darstellung des Chlorgases aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure dient ebenfalls der Apparat Fig. 87 oder 88. 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 schliessendem geöltem Korke und stellt die Flaschen verkehrt, in zur Hälfte mit Wasser gefüllte Gläser, wie Fig. 7, Seite 82, zeigt.

Wenn man trockenes Chlorgas erhalten will, so wendet man den Apparat Fig. 89 an.

Das auf eine der beiden, soeben beschriebenen Weisen entwickelte und durch die Waschflasche *B* geleitete Chlorgas lässt man durch eine mit Chlorcalcium ge-

Fig. 89.

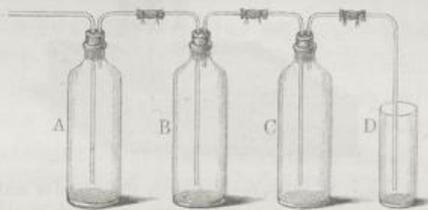


füllte Röhre *ab*, oder durch eine U-förmige Röhre streichen, welche mit Bimssteinstückchen angefüllt ist, die mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind.

Das hier vollständig getrocknete Gas gelangt von hier, durch eine unter rechtem Winkel gebogene Leitungsröhre, bis nahezu auf den Boden einer vorher sorg-

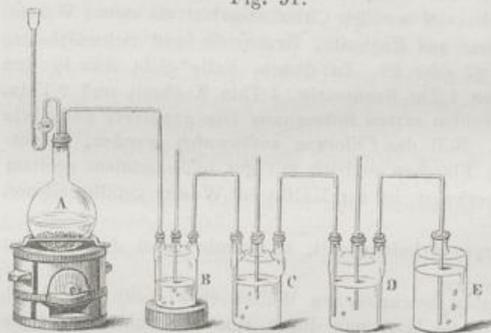
fältig ausgetrockneten leeren Flasche *C*. In Folge seiner Schwere sammelt sich das Gas in dem unteren Theile der Flasche an und verdrängt allmählich die atmosphärische Luft aus demselben. Aus der Farbe des Inhaltes der Flaschen, welche natürlich von weissem Glase sein müssen, erkennt man, ob die Flasche 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. 90 ohne weitere Beschreibung verständlich wird. Um durch das überschüssig entweichende Chlorgas nicht befähigt zu sein und dasselbe

Fig. 90.



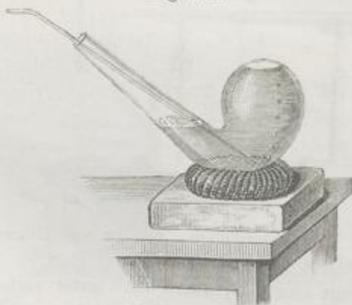
auch nicht nutzlos zu verlieren, leitet man dasselbe in das Gefäß *D*, welches ein inniges Gemenge von trockenem kohlensauren Kalium und frisch gelöschtem ebenfalls trockenem kaustischen Kalk enthält, von welchem das Gas vollkommen absorbiert wird, während chloresaures Kalium gebildet wird, ein Salz, welches ein sehr nutzbares Präparat darstellt.

Fig. 91.



Oder man leitet das Gas in eine Retorte, Fig. 92, die mit frisch ausgekochtem Wasser gefüllt ist und verkehrt, mit der Wölbung nach oben, auf einem Strohkranz steht. Sobald sich über dem Wasser so viel Gas angesammelt hat, dass das Wasser aus dem Halse auszufließen droht, unterbricht man die Gasentwicklung, schüttelt die Flüssigkeit tüchtig durch, leitet wieder Gas ein und setzt dies so lange fort, bis das Wasser mit Chlorgas gesättigt ist.

Fig. 92.



Das krystallisirte Chlorhydrat erhält man, indem man eine der Flaschen des Apparates, Fig. 91, mit Eis umgibt. Nimmt man bei starker Winterkälte die

gebildet
stall
pres
geb
über
hier
sied
ange
füllt
Kerz
gebr
pulv
verb
dazu
die

Zur Bereitung des Chlorwassers kann man das auf gewöhnliche Weise entwickelte Chlorgas, durch eine Reihe von dreihalsigen Flaschen leiten, Fig. 91, die zu $\frac{3}{4}$ mit destillirtem Wasser von wenigstens $+ 11^{\circ}$ C. angefüllt sind. Ein solcher Apparat führt den Namen Woulf'scher Apparat.

(dünn
oder
Vorr
ches
sein
der
bren
der
stoff
ein,
gebr

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. 93, 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, destillirt über und verdichtet sich in *bc*.

Fig. 93.



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

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, verbrennen darin unter lebhaftem Erglühen und Bildung von Chlormetall. Eine dazu sehr geeignete Vorrichtung, die namentlich der Unannehmlichkeit enthebt, die dabei auftretenden schädlichen Dämpfe einzuathmen, versinnlicht Fig. 94.

Fig. 94.



Die mit Chlorgas gefüllte Flasche ist durch eine weite Caoutchukröhre mit dem kleinen Kölbchen in Verbindung gesetzt, in welchem sich gepulvertes Antimon befindet. Wird das Kölbchen so weit gehoben, dass das gepulverte Antimon in die Flasche fällt, so tritt in Folge des Erglühens der Antimontheilchen und bei ihrer Verbrennung, ein glänzender Feuerregen ein. Ist kein Chlor mehr vorhanden, so zeigt sich am Boden der Flasche eine gelbliche Flüssigkeit: das gebildete Chlorür. 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 zusammengewickelt 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. 89 oder 90 versinnlichte Weise aufgesammelt sein muss. Zuerst entzündet sich das Blattgold, hierauf aber auch der Metalldraht, der sodann mit starkem Glanze und nach Umständen unter Funkenprühen verbrennt. Das unächte Blattgold wirkt hier in ganz ähnlicher Weise, wie der Zunder bei dem Sauerstoffexperimente: 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

Darstellung des liquiden Chlors aus Chlorhydrat.

Experimente mit Chlorgas.

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 Fällung 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. Der Versuch gelingt übrigens nur dann, wenn es vollkommen klarer Himmel ist und die Sonne hoch steht. Fehlen diese Bedingungen, so kann man folgende Experimente anstellen: 8. Chlorgas und Wasserstoffgas zu gleichen Raumtheilen gemischt, vereinigen sich mittelst unächten Blattgoldes unter Explosion. Dieses sehr schöne Experiment führt man in nachstehender Weise aus: Man füllt einen lackirten Eisenblechcylinder von 10 bis 11 Cubikzoll 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. 9. Lässt man die beiden, in zwei gleich grossen Glascyllindern aufgefangenen Gase (Chlorgas und Wasserstoffgas) in der Weise sich mischen, dass man die Gefässe, mit einander zugekehrten Mündungen auf einander stellt und alsdann die Deckplatten zwischen den Cylindern wegzieht, Fig. 95, so wird die

Fig. 95.

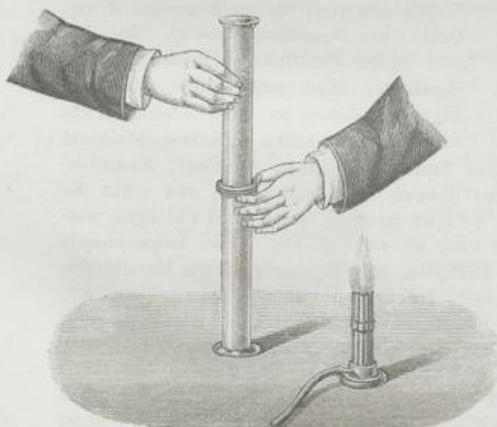
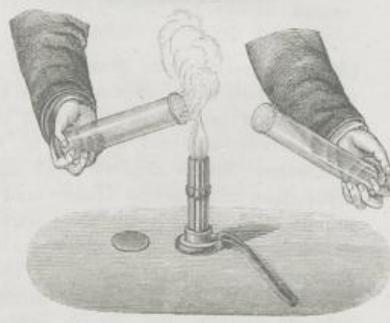


Fig. 96



Ver-
wen-
misc-
thür-
dich-
die

von
Eler-
Chlo-
es k-
stoff-
hält

A-
Aequ-
Gew-
rech-

der
welc-

Vereinigung des Wasserstoffs mit Chlor zu Salzsäure augenblicklich bewerkstelligt, wenn man, nachdem beide Gase durch Hin- und Herschwenken hinreichend gemischt sind, die Mündungen der Cylinder einer Flamme nähert. Mit einem eigenthümlichen Geräusch schlägt die Flamme in die Gefässe, aus denen sich alsbald dichte Salzsäurewolken erheben, Fig. 96 (A. W. Hofmann).

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

Fig. 97.

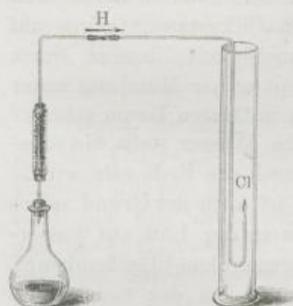


Fig. 98.



Fig. 97 und Fig. 98 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.

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.

Verbindungen des Chlors.

Chlorwasserstoff, Chlorwasserstoffsäure.

Syn. Salzsäure.

HCl

Aequivalentgewichtsformel.

Aequivalentgewicht = 36,5. Molekulargewicht = 36,5. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1) 18,25. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) 1,264 berechnet, 1,274 gefunden. Proc. Zusammensetzung: Chlor 97,25, Wasserstoff 2,75.

HCl

Atomistische Molekularformel.

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 ein-

wirkt und selbst auf der Haut Jucken und Entzündung verursacht. Es röthet Lackmus energisch, ist nicht brennbar und unterhält auch das Verbrennen der Körper nicht.

Liquider
Chlorwas-
serstoff.

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.

Das Chlorwasserstoffgas ist durch seine ausserordentliche Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet. Ein Volumen Wasser löst nämlich bei 0° und 760^{mm} B. St. nicht weniger als 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.

Wässrige
Chlorwas-
serstoff-
säure oder
Salzsäure.

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

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

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. Es verhält sich demnach wie eine wahre Säure. Der Vorgang ist, wenn wir mit M ein beliebiges Metall bezeichnen:



Eigenschaf-
ten der
wässrigen
Salzsäure.

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 Normalluftdruck noch 20,2 Proc. Chlorwasserstoffgas enthält. Die Zusammensetzung der Säure ist aber für jeden anderen Druck eine andere. Eine Säure von 1,10 specif. Gewicht 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 erfolgt durch die Vertretung ihres Wasserstoffs durch Metalle oder metallähnliche Körper, wobei ersterer entweder als solcher entweicht, oder, bei der Neutralisation durch Metalloxyde, als Wasser abgeschieden wird; der Vorgang ist daher mit demjenigen, der bei der Bildung der Salze der uns bereits bekannten Säuren stattfindet, vollkommen übereinstimmend, mit dem einzigen Unterschiede, dass in der Salzsäure der Wasserstoff mit einem sogenannten Elemente verbunden ist, während er in der Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. mit, als zusammengesetzt erkannten Körpern vereinigt erscheint.

Gegen Metalloxyde verhält sich die wässrige Salzsäure gerade so wie das Chlorwasserstoffgas; es wird 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 ($M + HCl = MCl + H$). Die Metalle sind daher in Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwicklung löslich, wenn das gebildete Chlormetall löslich ist.

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 Theil 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 Mangansuperoxyd, entwickelt die Chlorwasserstoffsäure Chlor, wie bei der Darstellung des Chlors (S. 197) umständlich erörtert ist.

Vorkommen. Chlorwasserstoffgas ist ein Bestandtheil der gasförmigen Auswürflinge der Vulcane; 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. 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,

Neutralisation der Basen durch Salzsäure. Sie erfolgt durch wechselseitige Zersetzung.

Die Salzsäure ist ein Lösungsmittel für Metalle und andere Stoffe.

Verunreinigungen der käuflichen.

Vorkommen.

Die Salzsäure ist ein Bestandtheil des Magensaftes.

Darstellung und Bildungsweise.

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:



Der Vorgang besteht demnach einfach in einem Platzwechsel zwischen den zwei Aequivalenten Natrium des Chlornatriums und den zwei Aequivalenten Wasserstoff der Schwefelsäure, in Folge dessen auf der einen Seite Chlorwasserstoff, auf der anderen schwefelsaures Natrium gebildet wird.

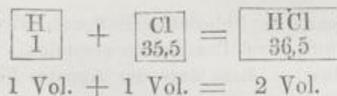
Volumen-
verhältnisse.

Volumetrische Zusammensetzung. 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 vorhanden gewesen 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: 18,25

aus:	$\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas	17,75
	" $\frac{1}{2}$ " Wasserstoffgas ..	0,50
	1 Vol. Chlorwasserstoff .	18,25.

Es vereinigen sich demnach zu Salzsäure je 1 Vol. Chlorgas und je 1 Vol. Wasserstoffgas; da aber 1 Vol. Chlor 35,5 und 1 Vol. Wasserstoff 1 wägt, so fallen hier Aequivalent und specif. Gewicht völlig zusammen und es drückt nun die Formel HCl nicht nur die gewichtliche Zusammensetzung, sondern auch die räumliche aus. 1 Vol. H = 1 und 1 Vol. Cl = 35,5 vereinigen sich zu 2 Vol. = 36,5 Gew.-Thlen. Chlorwasserstoffgas, das Gewicht eines Volumens, d. h. das spezifische Gewicht des Chlorwasserstoffgases muss daher $\frac{36,5}{2} = 18,25$ sein, wie es der Versuch auch mit annähernder Genauigkeit ergibt. Die volumetrische und gewichtliche

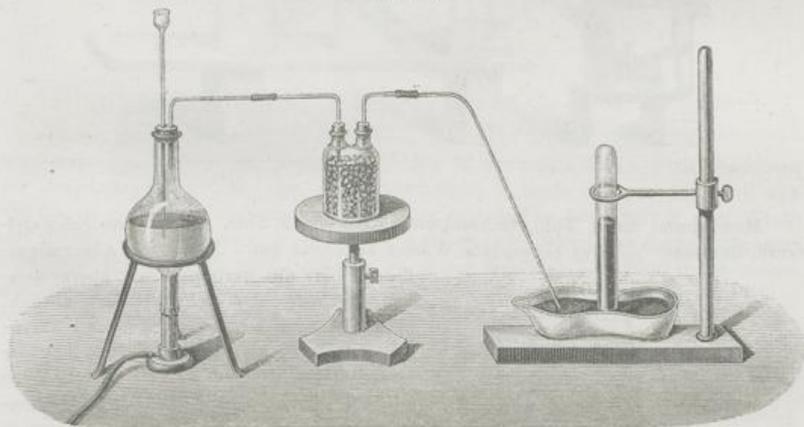
Zusammensetzung der Salzsäure gestaltet sich demnach graphisch sehr einfach:



Chemische Technik und Experimente.

Zur Darstellung des Chlorwasserstoffgases im Kleinen benutzt man sehr zweckmässig die starke, ranchende, wässrige Salzsäure des Handels, welche beim Kochen Chlorwasserstoffgas entwickelt. Es dient dazu der in Fig. 99 abgebildete Apparat. Darstellung des Chlorwasserstoffgases.

Fig. 99.



In dem mit einer Trichterröhre (durch welche die Säure eingegossen wird) versehenen Kolben befindet sich die starke Salzsäure; das sich beim Kochen daraus entwickelnde Chlorwasserstoffgas gelangt in eine Flasche, welche mit von concentrirter Schwefelsäure durchtränkten Bimssteinstückchen gefüllt ist, giebt hier seine sämtliche Feuchtigkeit ab und gelangt von hier aus völlig trocken in die pneumatische Wanne, wo es über Quecksilber aufgefangen wird.

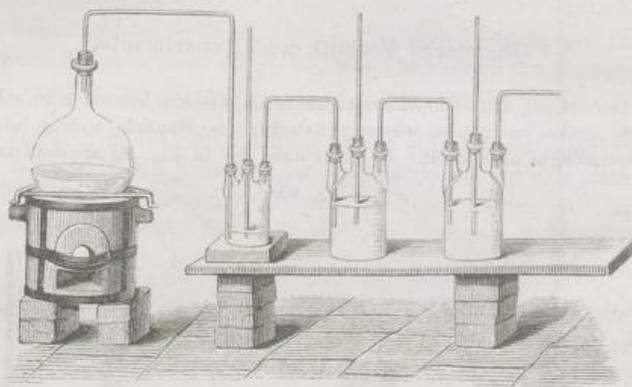
Benutzt man zur Darstellung des Chlorwasserstoffgases Kochsalz und Schwefelsäure, so ist es, um eine regelmässige Gasentwicklung zu bewirken, sehr zweckmässig, geschmolzenes Kochsalz und völlig concentrirte Schwefelsäure anzuwenden. Soll das Gas vollkommen rein sein, so muss man die ersten Parthien, die atmosphärische Luft aus dem Apparate enthalten, von Wasser absorbiren lassen und erst dann die definitive Aufsammlung 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. 99) viel länger sein als gewöhnlich, da

sonst, wegen des starken Gegendruckes des Quecksilbers in der pneumatischen Wanne, die eingegossene Säure aus dem Sicherheitsrohr wieder hinausgeworfen wird.

Darstellung
der wässe-
rigen Salz-
säure.

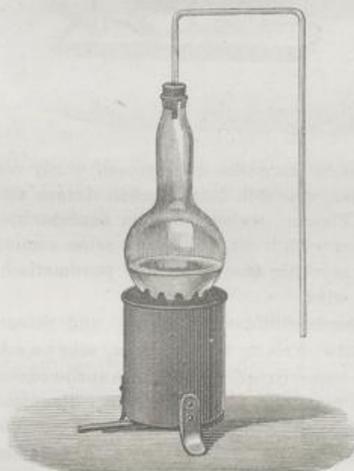
Die wässrige Auflösung des Chlorwasserstoffgases wird gewöhnlich im Grossen fabrikmässig dargestellt und durch Destillation gereinigt. Wollte man sie übrigens in der Vorlesung darstellen, so dient dazu der Apparat Fig. 100.

Fig. 100.



Man nimmt auf 1 Thl. geschmolzenes Kochsalz 2 Thle. concentrirte Schwefelsäure, der man $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Wasser zugesetzt hat. Die erste Absorptions-

Fig. 101.



Darstellung
des liquiden
Chlorwas-
serstoffs.

flasche hält die geringen mit übergeris- senen Antheile der Schwefelsäure zurück. Wegen der Schwere des Gases und um zu grossen Druck zu vermeiden, brauchen die Gasleitungsröhren in die zu $\frac{2}{3}$ mit Was- ser gefüllten, eigentlichen Absorptionsfla- schen 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 angewand- ten Kochsalzes, einen Gewichtstheil destil- lirtes Wasser vor. Den einfachsten Entwic- kelungsapparat versinnlicht Fig. 101, der ohne weiteres verständlich ist.

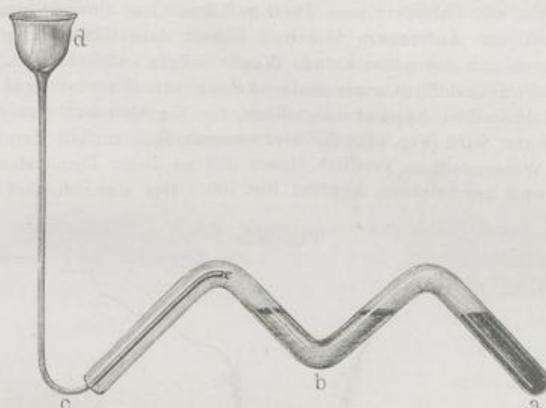
Um das Chlorwasserstoffgas liquid zu erhalten, kann man das Fundamental- experiment H. Davy's, wodurch er die Gase im Allgemeinen zu verdichten suchte,

anstellen: Man biegt sich vor der Lampe ein sehr starkes, an einem Ende zuge- schmolzenes Glasrohr von grosser Stärke im Glase, wie es Fig. 102 zeigt.

Durch das offene Ende bringt man gröblich gepulvertes geschmolzenes Koch- salz, 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

Fig. 102.



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.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Chlorwasserstoffgases können folgende Experimente dienen:

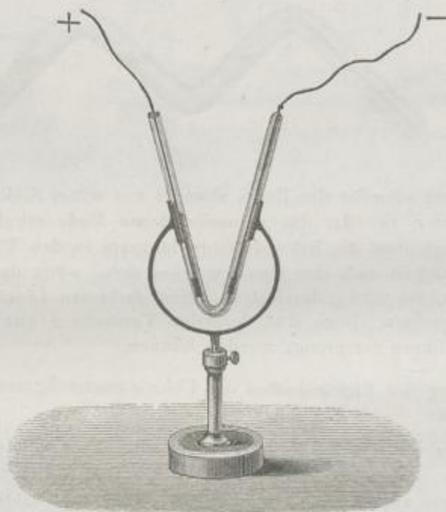
Experi-
mente mit
Chlorwas-
serstoffgas.

1. Das Gas verbreitet dicke Nebel an der Luft. Man füllt einen Cylinder mit Chlorwasserstoffgas und stellt ihn, mit der offenen Mündung nach aufwärts. 2. Brennende Körper verlöschen darin. 3. Es röthet im feuchten Zustande Lackmustinctur. 4. Es wird von Wasser mit der grössten Begierde absorbirt. 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. Zieht man hierauf das Schälchen sammt dem Quecksilber weg, so stürzt das Wasser in den Cylinder 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 Tuch zu umwickeln. Sehr elegant lässt sich dieser Versuch auch mittelst des, bei der Gelegenheit der Absorption des Ammoniaks beschriebenen und in Fig. 61 abgebildeten Apparats ausführen. Die Flasche wird in der Art mit Chlorwasserstoffgas gefüllt, dass man in die leere, mit der Mündung nach aufwärts gerichtete Flasche durch eine, bis auf den Boden reichende Leitungsröhre so lange das Gas einleitet, bis man sicher sein darf, dass die ganze Flasche gefüllt ist. Im Uebrigen verfährt man wie beim Ammoniak.

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

Seine wichtigeren Zersetzungen versinnlichen nachstehende Experimente: 1. Bei der Auflösung von Metallen in Salzsäure wird Wasserstoffgas entwickelt; man stellt in ein, mit Salzsäure zum Theil gefülltes Glas eine Zinkstange, welche sich unter heftigem Aufbrausen löst und nähert dem Glase einen brennenden Körper, wodurch sich das entwickelnde Wasserstoffgas entzündet. 2. Kalium verbrennt im Chlorwasserstoffgas unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Dieser Versuch wird in demselben Apparat ausgeführt, der für den analogen Versuch mit Ammoniak benutzt wird (Fig. 64). 3. Chlorwasserstoffgas zerfällt durch Electrolyse in Chlor und Wasserstoffgas. Trefflich eignet sich zu dieser Demonstration der von A. W. Hofmann beschriebene Apparat Fig. 103. Der eine Schenkel der V-förmige

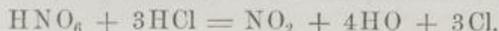
Fig. 103.



gebogenen, mit einem Stative verbundenen Glasröhre ist offen, der andere geschlossen und mit einem in das Glas eingeschmolzenen Platindraht versehen, dessen unteres Ende in der Nähe des Bugs eine Platinplatte trägt. In diese Röhre giesst man durch Indigolösung blau gefärbte Salzsäure (von 1,1 specif. Gewicht), so dass der geschlossene Schenkel seiner ganzen Länge nach, der offene zur Hälfte gefüllt ist. Nun verbindet man den, aus dem geschlossenen Ende hervorragenden Platindraht mit dem negativen Pole der, aus 2 bis 4 Grove'schen, oder Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie, während man den positiven, ebenfalls in eine Platinplatte endigenden Pol in den offenen Schenkel taucht. Am negativen Pole entwickelt sich alsbald reichlich Wasserstoffgas, welches die blaue Färbung der Flüssigkeit unverändert lässt, während am positiven Pole nur wenige Gasbläschen aufsteigen, hier aber die blaue Flüssigkeit durch die bleichende Wirkung des, auch durch den Geruch wahrnehmbaren Chlors rasch entfärbt wird. Sobald sich in dem geschlossenen Schenkel eine hinreichende Menge von Wasserstoffgas angesammelt hat (8 bis 10 Minuten sind in der Regel hinreichend), unterbricht man den Strom und lässt das Gas in den offenen, nunmehr ganz mit Wasser aufgefüllten und mit dem Daumen geschlossenen Schenkel übertreten.

Einem brennenden Körper genähert verbrennt es unter schwacher Verpuffung. Man wiederholt hierauf den Versuch in umgekehrter Weise; es wird der positive Pol mit dem geschlossenen Schenkel in Verbindung gesetzt, während der negative in den offenen taucht. Sogleich beobachtet man eine reichliche Wasserstoffgasentwicklung aus der offenen Mündung, während sich die Flüssigkeit in dem geschlossenen Schenkel alsbald entfärbt. Allmählich wird die Gasentwicklung reichlicher und es füllt sich der Schenkel mit grünlichgelbem Chlorgase. Der Strom wird nun unterbrochen und das Gas in den offenen Schenkel übergefüllt. Bei Annäherung eines Lichtes erweist es sich als unentzündlich und giebt sich als Chlorgas auch durch den Geruch zu erkennen.

Königswasser. 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 jenen 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_2Cl_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_2Cl , 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.

Königswasser ist ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure.

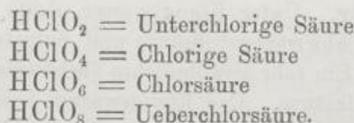
Es verdankt seine Wirkung dem freien Chlor.

Chloruntersalpetersäure wird daraus beim Erwärmen als Gas ausgetrieben.

Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff.

Chlor und
Sauerstoff.

Das Chlor verbindet sich mit Wasserstoff und Sauerstoff in mehreren Verhältnissen. Da diese Verbindungen als Verbindungen der Chlorwasserstoffsäure mit Sauerstoff aufgefasst werden können, nennt man sie auch wohl Oxychlorwasserstoffsäuren. Von diesem Standpunkte aus erhalten sie nachstehende Formeln:



Eine fünfte Verbindung: die Ueberchlorsäure, ClO_4 , ist nur als Anhydrid bekannt. Da in allen oben aufgeführten Säuren nur 1 Aeq. durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs enthalten ist, erscheinen sie als einbasische Säuren.

Keine dieser Verbindungen kann durch directe Vereinigung erzeugt werden und in allen ist die Affinität des Sauerstoffs 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.

HClO_6 oder HO, ClO_5
Aequivalentgewichtsformel.

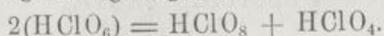
HClO_3
Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 84,5. Molekulargewicht = 84,5. Proc. Zusammensetzung:
Chlor 42,01, Sauerstoff 56,80, Wasserstoff 1,19.

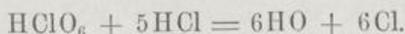
Eigenschaf-
ten.

Die Chlorsäure, so wie man sie als sogenanntes Hydrat in Lösungen kennt, stellt 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 entzünden sich die benetzt gewesenen Stellen und verbrennen unter Funkensprühen. Wird die Chlorsäure für sich erwärmt, so zerfällt 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 zunächst in Chlormetalle und überchlorsaure Salze, endgültig aber in Chlormetalle und Sauerstoffgas. Hierauf beruht eine vortheilhafte Darstellung des Sauerstoffgases (s. S. 74).

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 Kalium 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.

Die chlorsauren Salze verknallen mit brennbaren und organischen Substanzen.

Vorsicht bei der Behandlung der chlorsauren Salze.

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 Kalihydrat = KHO_2 , so verwandeln sich $\frac{5}{6}$ des Kalis in Chlorkalium, während $\frac{1}{6}$ in chlorsaures Kalium umgesetzt wird, welches sich in Krystallen ausscheidet:

Darstellung.



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

Das Anhydrid der Chlorsäure ist nicht bekannt.

Ueberchlorsäure.

HClO_8 oder HO, ClO_7
 Aequivalentgewichtsformel.

HClO_4
 Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 100,5. Molekulargewicht = 100,5. Proc. Zusammensetzung:
 Chlor 35,33, Wasserstoff 0,99, Sauerstoff 63,68.

Eigenschaf-
 ten.

Die Ueberchlorsäure ist eine farblose ölige, im Aeusseren der concentrirten Schwefelsäure ähnliche, stark sauer schmeckende Flüssigkeit von 1,782 specif Gewicht bei 15,5° 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.

Krystalli-
 sirte Ueber-
 chlorsäure.

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, $\text{HClO}_8 + 2 \text{aq}$. Diese krystallisirte Säure zerfällt bei 110° C. in reine Ueberchlorsäure, welche destillirt und eine wässrigere 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 flüssigem Zustande, Holz und Papier.

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. Ueberchlorsäure enthält.

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

Darstellung.

Darstellung. Man gewinnt die Ueberchlorsäure durch Destillation des überchlorsauren Kaliums mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure oder, in ähnlicher Weise wie die Chlorsäure, durch

Zersetzung des überchlorsauren Kaliums durch Kieselfluorwasserstoffsäure. Das überchlorsaure Kalium, den Ausgangspunkt für die Gewinnung der Ueberchlorsäure, erhält man durch Schmelzen des chlorsauren Kaliums bis dasselbe bei gleicher Temperatur nicht mehr reichlich Sauerstoff entwickelt. Die geschmolzene Masse ist dann in ein Gemenge von leicht löslichem Chlorkalium und schwerlöslichem überchlorsauren Kalium verwandelt, aus welchem man durch Auflösen und Krystallisirenlassen das überchlorsaure Kalium von Chlorkalium trennt.

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

Unterchlorigsäureanhydrid.

Syn.: Wasserfreie unterchlorige Säure.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molecularformel.

Aequivalentgewicht = 43,5. Molekulargewicht = 87. Volumgewicht (specif. Gew. des Dampfes, Wasserstoff = 1) 43,5. Specif. Gew. (atmosph. Luft = 1) 3,014 berechnet, 2,97 gefunden. Proc. Zusammensetzung: Chlor 81,59, Sauerstoff 18,41.

Das Unterchlorigsäure-Anhydrid stellt eine dunkelrothe, schon bei + 20° C. siedende Flüssigkeit dar, welche sich bei dieser Temperatur in ein rothgelbes Gas verwandelt und dann, um wieder flüssig zu werden, bis unter - 30° C. abgekühlt werden muss.

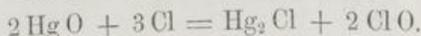
Eigenschaften.

Der Dampf besitzt einen durchdringenden, chlorartigen Geruch und ist so explosiv, dass er schon durch die Wärme der Hand und in Berührung mit Kohle bei gewöhnlicher Temperatur, unter Detonation in 2 Volumen Chlorgas und 1 Volumen Sauerstoffgas zerfällt. Mit den meisten brennbaren Körpern, wie Phosphor, Schwefel, Selen u. a. m., verpufft er ebenfalls. Im Sonnenlicht 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: ClO + HCl = 2Cl + HO. Organische Körper werden dadurch zerstört.

Ist in hohem Grade explosiv.

Darstellung. Liquidies Unterchlorigsäureanhydrid 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:

Darstellung



Wässrige unterchlorige Säure wirkt energisch bleichend und ist das wirksame Princip der sogenannten Bleichsalze.

Unterchlorige Säure. Syn.: Hydrat der unterchlorigen Säure HClO_2 oder HO,ClO oder HClO . Aequivalent- und Molekulargewicht 52,5. Das unterchlorigsäure 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 unterchlorigsäuren Salze finden wegen ihrer eminenten Bleichkraft eine ausgedehnte technische Anwendung.

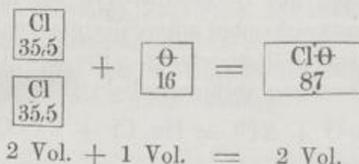
Die wässrige unterchlorige Säure erhält man am einfachsten, indem man gepulvertes, in etwas Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche bringt und schüttelt. Es bildet sich wie oben Quecksilberchlorür und unterchlorige Säure, die sich im Wasser auflöst und durch Filtration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

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Wie bereits oben bemerkt, zerfällt das Unterchlorigsäureanhydrid in der Wärme in 2 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Sauerstoffgas; daraus kann man schliessen, dass 1 Volumen desselben 1 Vol. Chlor und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff condensirt enthält.

1 Vol. Chlor wägt	35,5 Gewthle.
$\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff	8 "
<hr/>	
1 Vol. Anhydrid daher	43,5 Gewthle.

Dies ist aber in der That das Volumgewicht des Unterchlorigsäureanhydrids und es vereinigen sich daher zu 2 Vol. dieser Verbindung, 2 Vol. Chlorgas und 1 Volumen Sauerstoffgas. Graphisch, räumlich und gewichtlich:



Chlorigsäureanhydrid.

Syn.: Wasserfreie chlorige Säure.



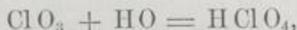
Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 59,5. Molekulargewicht = 119. Proc. Zusammensetzung:
Chlor 59,63, Sauerstoff 40,37.

Das Chlorigsäureanhydrid ist ein tief grüngelbes Gas von heftigem, chlorähnlichem Geruch und sehr nachtheiliger Einwirkung auf die Respirationsorgane. Es entfärbt Lackmuspapier und Indigolösung, wirkt überhaupt sehr energisch (etwa 14mal stärker als Chlor) bleichend, ist schwerer als atmosphärische Luft und in hohem Grade explosiv. Bis auf etwa 57° C. erwärmt, zerfällt es unter Explosion in Chlor und Sauerstoffgas. Auch durch directes Sonnenlicht wird es rasch zersetzt, im zerstreuten Tageslichte erfolgt die Zersetzung langsamer. Mit brennbaren Körpern, überhaupt mit den meisten Metalloiden, namentlich mit Tellur und Arsen, explodirt es ebenfalls. Von Quecksilber wird das Gas absorbirt. Wasser von 8° bis 10° C. löst davon mehr als das 10fache Volumen auf, wobei nach folgender Formelgleichung chlorige Säure (das sogenannte Hydrat) HClO_4 entsteht:



die wässerige Auflösung der chlorigen Säure 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.

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 Blei und Schwefel oder auch gewissen Schwefelmetallen, explodiren nach einiger Zeit von selbst mit grosser Gewalt.

Darstellung. Man erhält das Anhydrid der chlorigen Säure durch Einwirkung von salpetriger Säure auf chlorsaures Kalium, leichter noch durch sehr gelindes Erwärmen eines Gemenges von chlorsaurem Kalium, arseniger Säure und verdünnter Salpetersäure. Die arsenige Säure oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure zu Arseniksäure und die entstandene salpetrige Säure reducirt die Chlorsäure zu Chlorigsäureanhydrid.

Eigenschaften.

Es ist ebenfalls sehr explosiv.

Chlorige Säure.

Darstellung.

Unterchlorsäureanhydrid.

Syn.: Unterchlorsäure.



Äquivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Äquivalentgewicht = 67,5. Molekulargewicht = 67,5. Proc. Zusammensetzung:
Chlor 52,56, Sauerstoff 47,44.

Eigen-
schaften.

Gelbrothe, bei + 20° C. bereits siedende Flüssigkeit, sich in ein schweres dunkelgelbes Gas von eigenthümlichem, chlorartigem Geruch verwandelnd. Das Unterchlorsäuregas explodirt schon bei gelinder Erwärmung (bis auf etwa 60° C.) unter Feuererscheinung, wobei 2 Vol. des Gases in 2 Vol. Sauerstoff- und 1 Vol. Chlorgas zerfallen. Auch im flüssigen Zustande explodirt die Unterchlorsäure, namentlich bei Gegenwart organischer Stoffe, mit grosser Gewalt. Im Sonnenlichte zerfällt das Unterchlorsäuregas allmählich in seine beiden Bestandtheile. Wasser absorbiert davon sein 20faches Volumen. Die wässrige Lösung enthält aber dann chlorige und Chlorsäure. Die Unterchlorsäure zerfällt nämlich mit Wasser in diese beiden Säuren nach der Formelgleichung: $2\text{ClO}_2 + 2\text{HO} = \text{HClO}_2 + \text{HClO}_4$. Mit Basen zusammengebracht, zerfällt sie ebenfalls in chlorigsäure und chlorsaure Salze. Sie ist demnach ebenso wenig eine eigenthümliche Säure, wie die Untersalpetersäure. Auf oxydirbare Körper, wie Schwefel, Phosphor, wirkt die Unterchlorsäure sehr heftig ein und detonirt mit denselben.

Ebenfalls
sehr explosiv.

Darstellung.

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

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung
der Chlorsäure.

Zur Darstellung der Chlorsäure versetzt man eine Auflösung von chlorsaurem Kalium mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure; dadurch wird alles Kalium 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 das gebildete chlorsaure Baryum in Lösung bleibt. Man filtrirt und verdampft das Filtrat bis zum Auskrystallisiren des chlorsauren Baryums. Letzteres löst man wieder in Wasser auf und versetzt die wässrige Lösung so lange vorsichtig mit Schwefelsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Hierauf filtrirt man das gefällte

schwefelsaure Baryum ab und concentrirt die Auflösung der reinen Chlorsäure unter dem Recipienten der Luftpumpe bis zur Syrupeconsistenz.

Die Ueberchlorsäure erhält man am besten durch Destillation von 1 Thl. überchlorsaurem Kalium 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 wässerige Säure zurück und farbloses reines Ueberchlorsäurehydrat geht über.

Darstellung der Ueberchlorsäure,

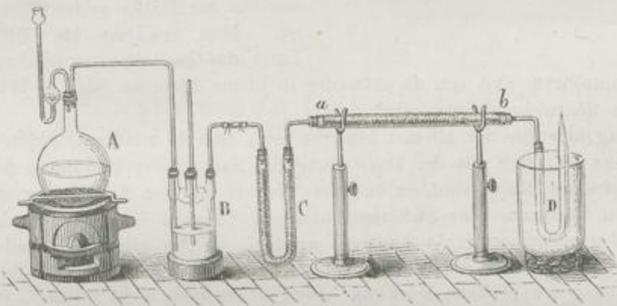
Die krystallisirte Ueberchlorsäure erhält man am leichtesten rein, wenn man das reine Ueberchlorsäurehydrat vorsichtig mit so viel Wasser mischt, dass die Mischung beim Erkalten zu Krystallen erstarrt.

Zur Darstellung der liquiden unterchlorigen Säure dient der Apparat Fig. 104.

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,

Fig. 104.



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

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

Die bequemste Methode der Darstellung der chlorigen Säure ist folgende:

Darstellung der chlorigen Säure.

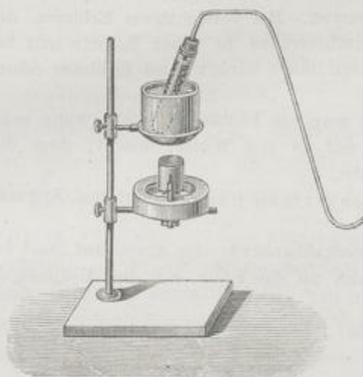
Ein Gemenge von 2 Thln. chlorsaurem Kalium, 3 Thln. reiner Salpetersäure von 1,30 specif. Gewicht, 0,6 bis 0,8 Thln. Rohrzucker und 3 bis 4 Thln. Wasser wird im Wasserbade in einem langhalsigen Kolben erhitzt, der bis zur Hälfte seines Halses mit den Entwicklungsmaterialien gefüllt ist. Es ist gut, die 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 trockener Flaschen, oder zur Absorption des Gases in Wasser.

Auch die Gewinnung der Unterchlorsäure verlangt grosse Vorsicht. Der Apparat Fig. 105 (a. f. S.) dient zur Darstellung dieser Verbindung. Man bringt geschmolzenes und gröblich zerstoßenes chlorsaures Kalium in eine unten zugeschmolzene

Darstellung der Unterchlorsäure.

Glasröhre, giesst concentrirte Schwefelsäure darauf und fügt ein Gasleitungsrohr an, welches man bis auf den Boden einer gut ausgetrockneten kleinen Flasche

Fig. 105.



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 laugem Halse, 80 Grm. chlorsaures Kalium 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, wo- bei 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 Vorsichtsmaassregeln 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 Kalium mit Schwefelblumen in einer Reibschale tüchtig zusammen, es erfolgen peitschenknallähnliche Explosionen, die bei zu grosser Menge der Substanzen leicht so heftig sein können, dass die Reibschale zertrümmert wird. Soll das Experiment sicher gelingen, so müssen Reibschale und die Ingredienzen trocken sein und die Reibschale muss einen unglasirten Boden besitzen. 2. Man bringt einige Kryställchen von chlorsaurem Kalium mit etwas Schwefel vermengt auf eine harte Unterlage: einen Amboss oder einen verkehrt gestellten Metallmörser und schlägt mit dem Hammer darauf, wobei ebenfalls ein starker Knall erfolgt. 3. Man mengt gepulvertes chlorsaures Kalium 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 Kalium 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. 6. Eine schiesspulverartige Mischung erhält man durch Vermengen von 28 Thln. gelbem Blutlaugensalz, 23 Thln. weissem Rohrzucker und 49 Thln. chlorsaurem Kalium (weisses Schiesspulver). Sie brennt in Berührung mit einem brennenden Körper wie Schiesspulver ab. 6. Man schüttet etwa 2 Drachmen krystallisirtes chlorsaures Kalium in ein tiefes, mit

Experi-
mente zur
Erläuterung
der heftigen
und deto-
nirenden
Wirkungen
der Sauer-
stoffver-
bindungen
des Chlors.

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. 106.

Fig. 106.



Dieser Versuch erfordert aber sehr grosse Vorsicht, da die Schwefelsäure dabei herausschleudert wird.

Unter leichten Erschütterungen entwickelt sich ein grüngelbes Gas, welches sich im Wasser sogleich auflöst und 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 Kalium entwickelte Unterchlorsäure, die hier den Phosphor und dort den Zucker verbrennt. 7. Uebergiesst man trockenes chlorsaures Kalium in einer Proberöhre mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich unter sehr heftiger Einwirkung ein gelbes Gas, welches Unterchlorsäure ist, die häufig von selbst explodirt.

Chlor und Stickstoff.

Chlorstickstoff.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht und Molekulargewicht = 49,5. Procentische Zusammensetzung: Stickstoff 11,6, Chlor 88,4. Specif. Gewicht 1,653 (Wasser = 1).

Schwere, ölige, orangegelbe Flüssigkeit von 1,653 specif. Gewicht, von Augen und Nase reizendem und angreifendem Geruch. Unlöslich in Wasser. Kann bei + 70° unzersetzt destillirt werden, bis auf etwa + 96° 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 blosse Berührung die Explosion des Chlorstickstoffs zur Folge haben, sind vorzugsweise Phosphor und sauerstofffreie Phosphorverbindungen, Selen, Arsen, Kali, Ammoniak, Palmöl, Fischthran, Baumöl, fette Oele, Terpentinöl, Cautchouk. Unter Wasser längere Zeit aufbewahrt, zersetzt sich der Chlorstickstoff allmählich und ohne Explosion in salpetrige Säure und Chlorwasserstoffsäure.

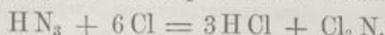
Eigenschaften.

Der explosivste aller Körper.

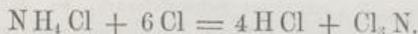
Darstellung. Der Chlorstickstoff bildet sich nicht direct durch unmittelbare Vereinigung seiner Bestandtheile, sondern durch Einwirkung

Darstellung.

von Chlor auf Ammoniak. 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. 116). Damit sich übrigens aus Chlor und Ammoniak Chlorstickstoff bilden kann, müssen auf 1 Aeq. Ammoniak nicht weniger als 6 Aeq. Chlor einwirken, denn:



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

Schwefelchlorür.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 67,5. Molekulargewicht = 67,5. Volumgewicht (specif. Gew. des Dampfes, Wasserstoff = 1) 33,75. Specif. Gew. (Atmosph. Luft = 1) 2,30. Proc. Zusammensetzung: Chlor 52,6, Schwefel 47,4.

Eigenschaften.

Rothgelbe, an der Luft heftig rauchende und höchst unangenehm erstickend riechende Flüssigkeit von 1,687 specif. Gewicht. Bei 138° C. siedend und sich in ein Gas verwandelnd. 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 Vulcanisiren des Cautchouks.

Schwefelchlorid.

Eine zweite Verbindung des Chlors mit Schwefel, das Schwefelchlorid: Cl S oder Cl₂ S₂ oder Cl₂ S, scheint nach neueren Untersuchungen ein Gemenge von Schwefelchlorür mit einer chlorreicheren noch nicht isolirten Verbindung des Schwefels: Cl₂ S, zu sein. So wie man es durch fortgesetzte Einwirkung von Chlorgas auf Schwefelchlorür erhält, stellt es eine dunkelrothe, ununterbrochen Chlor ausstossende Flüssigkeit dar von 1,625 specif. Gew., starkem unangenehmen Geruch und bei 64° C. siedend. Das Licht scheint zersetzend darauf einzuwirken.

Schwefeloxychlorid.

Syn.: Sulfurylchlorid.



Aequivalentgewichtsformel.

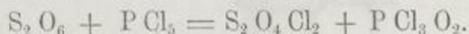


Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht = 135. 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 schwefligsauren und Chlorgase, ferner beim Vermischen von Schwefelsäure -Anhydrid mit Phosphorchlorid:



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

Chlor und Selen.

Mit Selen bildet das Chlor ganz ähnliche Verbindungen wie mit Chlor und Selen. Schwefel. Bis jetzt sind zwei bekannt, das Selenchlorür, ClSe_2 , und ein Selenperchlorür, Cl_4Se_2 . Sie verhalten sich im Allgemeinen ähnlich den Schwefelverbindungen. Ausserdem ist ein Selenacichlorür, Se_2Cl_4 , Se_2O_4 , 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.

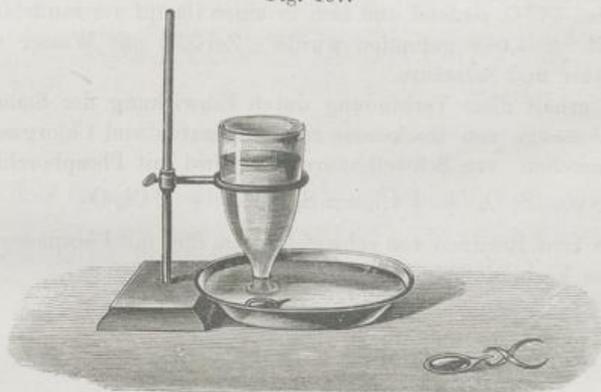
Chemische Technik und Experimente.

Um Chlorstickstoff darzustellen, füllt man eine Glasglocke mit einer nicht Darstellung des Chlorstickstoffs. ganz gesättigten Lösung von reinem Salmiak an, stülpt sie dann 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. Viel 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 Pfd. In diese auf 32° C. erwärmte, in eine Schale gegossene Lösung wird eine mit Chlorgas gefüllte Zweipfund-Flasche von der, in Fig. 107 (a. f. S.) 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. 107.

Fig. 107.



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 Vorsichtsmaassregeln 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 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.

Experi-
mente mit
Chlorstick-
stoff.

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 als der eines Büchenschusses erfolgt.

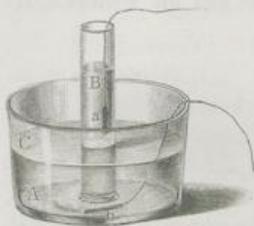
Um die gewaltsamen Wirkungen desselben zu zeigen, legt man auf eine sorgfältig gereinigte Theetasse etwas mit Wasser bedeckten Chlorstickstoff, stellt die Tasse auf ein loses Brett auf den Boden und bringt hierauf den Chlorstickstoff dadurch zum Explodiren, dass man ihn mit einem heissen Eisen, oder 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 Bildung und Eigenschaften des Chlorstickstoffs, Fig. 108.

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 Glaszylinder *B* hinein. Man giesst dann auf die Salmiaklösung im Glaszylinder eine, etwa liniendicke Schicht von Terpentinöl und senkt den in einen

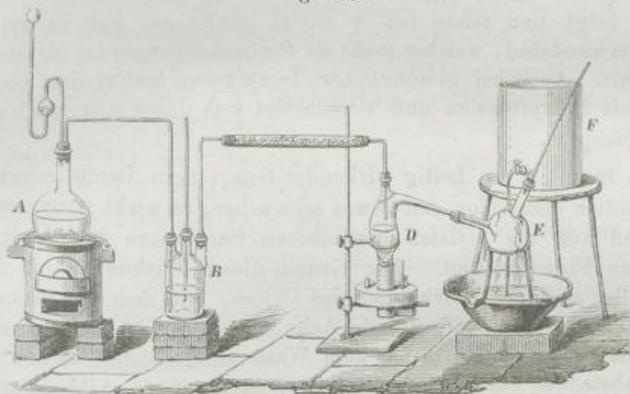
Fig. 108.



Platinblechstreifen *a*, von etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll Länge endigenden positiven Pol einer aus etwa 6 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 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 dem Terpentinöl in Berührung kommen, unter schwacher Verpuffung zersetzen, so dass man Entstehung, wie Zersetzung des Chlorstickstoffs auf diese Weise erläutern kann. Es ist rathsam, nach Unterbrechung des Stromes den Apparat ein paar Tage sich selbst zu überlassen und erst dann auseinanderzunehmen, da an den Elektroden gern Bläschen von Chlorstickstoff adhären und, wenn vor ihrer Zersetzung der Apparat auseinandergenommen wird, denselben zertrümmern können.

Zur Darstellung des Schwefelchlorürs dient der Apparat Fig. 109.

Fig. 109.



In dem Kolben *A* entwickelt man Chlorgas, welches in der Flasche *B* gewaschen und in der Chlorcalciumröhre getrocknet wird. Die Retorte *D*, in welcher 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 verschwun-

v. Gorup-Besanez, Anorganische Chemie.

Darstellung
des Chlor-
stickstoffs.

Darstellung
des Chlor-
schwefels.

den 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. Aequivalentgewicht = 80. Atomgewicht = 80. Molekulargewicht: Br Br = 160. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) 80. Specif. Gewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1) 5,542 (berechnet), 5,39 (gefunden). Specif. Gewicht des liquiden bei 0°, 3,1872 (Wasser = 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 Aggregatzustände annehmen; bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, wird es bei $-7,3^{\circ}\text{C}$. fest, zu einer dunkel bleigrauen, metallglänzenden, blättrigkrystallinischen Masse erstarrend, welche ein dem Jod sehr ähnliches Ansehen zeigt und schon bei $+63^{\circ}\text{C}$. siedet es, sich in gelbrothen Dampf verwandelnd, welcher mehr als fünfmal schwerer ist als atmosphärische Luft. Auch bei gewöhnlicher Temperatur besitzt das Brom sehr bedeutende Dampftension und verflüchtigt sich daher sehr rasch in rothgelben Dämpfen.

Das Brom
ist ein
heftiges Gift
und wirkt
bleichend.

Das Brom ist ein heftig wirkendes Gift. Sein Dampf eingeathmet, wirkt ähnlich dem Chlor, nur etwas schwächer; es wirkt ferner energisch zersetzend auf die meisten organischen Substanzen und besitzt auch bleichende Eigenschaften. Der Grund dieser Wirkungen ist derselbe, wie der der analogen Wirkungen des Chlors, mit dem das Brom in seinem ganzen Verhalten die grösste Aehnlichkeit darbietet, die grosse Verwandtschaft nämlich des Broms zum Wasserstoff, welchen es den organischen Substanzen entzieht, damit Bromwasserstoffsäure bildend.

Das Brom ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Die wässrige Lösung ist gelbroth und wird im Lichte unter Bildung von Bromwasserstoff ganz analog dem Chlorwasser zersetzt. Mit Wasser von einer Temperatur unter $+4^{\circ}\text{C}$. in Berührung, bildet es wie das Chlor ein rothes krystallinisches Hydrat, welches erst bei 15° bis 20°C . zersetzt wird und sonach beständiger ist als das Chlorhydrat. Seine Zusammensetzung ist nicht mit Sicherheit festgestellt, doch wahrscheinlich ist es: $\text{Br} + 10\text{HO}$.