



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Chlorwasserstoffsäure

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](#)

Gruppe IV

enthält die Säuren, deren Silbersalze gefärbt und in Salpetersäure löslich, deren Bariumsalze wasserunlöslich aber salpetersäurelöslich sind.

Hieher gehören: Phosphorsäure, Arsensäure, Vanadinsäure, arsenige Säure, Thioschwefelsäure, Chromsäure, Perjodsäure und unterphosphorige Säure.

Gruppe V

enthält die Säuren, deren Silber- und Bariumsalze wasserlöslich sind.

Hieher gehören: Salpetersäure, Chlorsäure, Perchlorsäure, Perschwefelsäure und die Mangansäuren.

Gruppe VI

enthält die Säuren, deren Silbersalze in Wasser löslich, deren Bariumsalze in Salpetersäure unlöslich sind.

Hieher gehören: Schwefelsäure, Fluorwasserstoff-säure und Kieselfluorwasserstoffsäure.

Gruppe VII

enthält feuerbeständige Säuren, die mit Alkalien lösliche Salze bilden.

Hieher gehören: Kieselsäure, Wolframsäure, Titansäure, Niobsäure, Tantalsäure und Zirkonsäure.

Gruppe I.

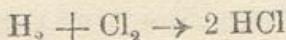
y. 3
Silbernitrat erzeugt eine in Salpetersäure unlösliche Fällung.
Bariumchlorid erzeugt keine Fällung.

Chlorwasserstoffsäure HCl.

Vorkommen: Der Chlorwasserstoff findet sich in freiem Zustand in den Exhalationen der Vulkane. Der Magensaft enthält 0·3% freie Salzsäure. Weitaus der größte Teil der vorkommenden Salzsäure ist in Form der Chloride des Natriums und Magnesiums im Meerwasser und in den Salzlagern vorhanden.

Bildung: a) Aus Alkalichloriden entweicht der Chlorwasserstoff beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte.

b) Aus den Elementen bildet sich der Chlorwasserstoff beim Erhitzen des Gasgemisches (Chlorknallgas) mit explosionsartiger Heftigkeit:

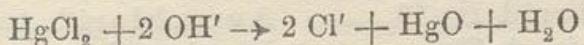


In Chlorgas kann man eine Wasserstoffflamme brennen lassen und umgekehrt.

c) Aus den Chloriden der Metalloide (Säurechloride) wird beim Behandeln mit Wasser Salzsäure mehr oder weniger leicht abgespalten:



Noch allgemeiner erfolgt die Verdrängung des Chloridchlors durch Hydroxylion aus nicht dissociierenden Chloriden in alkalischer Lösung:



Eigenschaften: Chlorwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes, an feuchter Luft nebelbildendes Gas. In Wasser ist er unter starker Wärmeentwicklung (infolge der Hydratation) sehr leicht löslich: 451 Vol. HCl werden bei 18°C von 1 Vol. Wasser gelöst. Das spec. Gew. der gesättigten Lösung beträgt 1.206, einem Gehalt von 42.3 gr HCl in 100 gr Wasser entsprechend. Die konzentrierte Säure des Handels vom spec. Gew. 1.18—1.19 ist 36—38%ig.

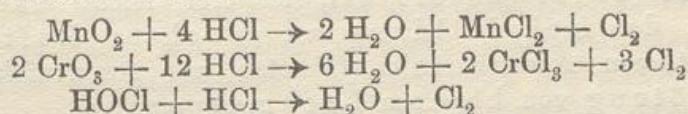
Als starke flüchtige Säure zeigt die wässrige Lösung für eine bestimmte Konzentration einen maximalen Siedepunkt. Es ist dies die bei 110°C siedende 20%ige Säure. Verdünntere Säure lässt sich durch Eindampfen auf 20% konzentrieren. Konzentriertere Säure verliert beim Sieden Chlorwasserstoff, bis ein Gehalt von 20% erreicht ist.

Oxydation des Chlorwasserstoffs.

Da die Affinität des freien Sauerstoffs zu Wasserstoff im Bereich von 20—70°C etwa doppelt so groß ist wie diejenige des Chlors, lässt sich der Chlorwasserstoff durch Sauerstoff und Sauerstoff abgebende Oxydationsmittel zu Chlor oxydieren.

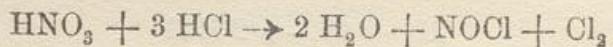
Luftsauerstoff beginnt bei ca. 250°C den Chlorwasserstoff in Gegenwart von Kontaktsubstanzen langsam zu oxydieren.

Peroxyde der schweren Metalle¹⁾, Nitrate, Chlorate, Hypochlorite, Chromate, Selenate, Tellurate, oxydieren konzentrierte Salzsäure oft schon in der Kälte zu Wasser und Chlor, z. B.:



Königswasser: Ein Gemisch von konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure, z. B. 3 Vol. HCl + 1 Vol. HNO₃ reagiert schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen unter Bildung von Nitrosylchlorid und freiem Chlor:

¹⁾ Die Peroxyde der leichten Metalle geben mit Salzsäure Wasserstoffperoxyd, z. B.: BaO₂ + 2 HCl → BaCl₂ + H₂O₂.



Zu der stark sauren Reaktion des Gemisches tritt noch oxydierende und chlorierende Wirkung hinzu, wodurch das Königswasser zum typischen Lösungsmittel für das metallische Gold und die Platinmetalle wird.

Löslichkeitsverhältnisse der Chloride.

Die meisten Chloride sind in Wasser löslich; schwer bis unlöslich sind:

Mercurochlorid Hg_2Cl_2	Aurochlorid AuCl
Silberchlorid AgCl	Platinochlorid PtCl_2
Cuprochlorid CuCl	Wismutoxychlorid BiOCl
Bleichlorid PbCl_2	Antimonoxychlorid SbOCl
Thallochlorid TlCl	Mercurioxychlorid $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{O}$

Die zerfließlichen Chloride (Lithium-, Calciumchlorid) sind alle in absolutem Alkohol, sogar in Amylalkohol löslich.

In konzentrierter Salzsäure sind die Chloride des Kaliums, Natriums und Bariums fast ganz unlöslich. Man kann sie daher leicht von den meisten übrigen Chloriden trennen durch Sättigen ihrer wässerigen Lösung mit Chlorwasserstoffgas und Filtration.

In Äther sind die meisten Chloride unlöslich; löslich sind Mercuri-, Stanno-, Stanni-, Auri- und Ferri-chlorid.

Alle Chloride, mit Ausnahme des Silberchlorids, lösen sich in Königswasser.

Reaktionen auf nassem Wege.

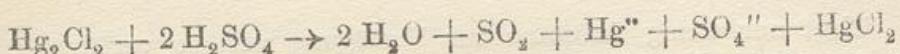
Man verwende eine Lösung von Natriumchlorid.

1. Verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) reagiert weder in der Kälte, noch in der Hitze.

2. Konzentrierte Schwefelsäure¹⁾ zersetzt in der Kälte fast alle, in der Hitze alle Chloride. Dabei entsteht Sulfat und farbloser Chlorwasserstoff, letzterer leicht erkennbar am Geruch, der Nebelbildung an feuchter Luft und bei Gegenwart von Ammoniak (Glasstab mit Ammoniak benetzt), an der Rötung von blauem Lackmuspapier.

Fast gar nicht zersetzt werden Silber- und Mercurichlorid. Das Mercurochlorid zerfällt beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Mercurichlorid und metallisches Quecksilber, welch letzteres sich, unter Entwicklung von Schwefeldioxyd, zu Mercurisulfat löst:

¹⁾ Diese Reaktion führe man mit festem Chlorid im Reagenzglas aus.



3. Silbernitrat erzeugt eine weiße, käsig e Fällung von Silberchlorid: $\text{Cl}' + \text{Ag}^{\bullet} \rightarrow \text{AgCl}$

unköslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak, Cyankalium und Natriumthiosulfat (siehe Silber).

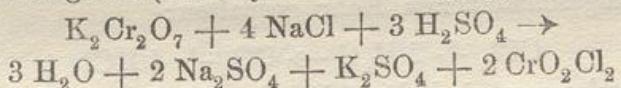
Aus der Lösung in Ammoniak fallen Säuren das Silberchlorid wieder aus. Aus der Lösung in Cyankalium wird durch Säuren Silbercyanid abgeschieden. Die Gegenwart von reduzierenden Kationen, wie z. B. Fe⁺ oder Ti⁺⁺⁺ (siehe Perchlorsäure) können die Reaktion durch Reduktion des Silberions stören. Man fällt daher zunächst diese Schwermetallionen durch Kochen mit Sodalösung und filtriert. In dem Filtrat weist man dann die Chlorionen nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch die Fällung mit Silbernitrat nach.

Um in Silberchlorid das Chlorion zu konstatieren, versetzt man ersteres mit verdünnter Schwefelsäure, fügt ein Stück Zink hinzu, gießt nach einiger Zeit die Lösung vom ausgeschiedenen metallischen Silber ab und prüft mit Silbernitrat auf Chlor:



Nachweis von Cl zwischen 4 und $300 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter als AgCl-Trübung vgl. J. Amer. Chem. Soc. 42, 251 (1920).

4. Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Versetzt man ein trockenes Chlorid mit festem Kaliumdichromat und konzentrierter Schwefelsäure in einer kleinen Retorte und erhitzt, so entweichen braune, bromähnliche Dämpfe, die sich in der Vorlage zu einer braunen Flüssigkeit (Chromylchlorid CrO_2Cl_2) verdichten:



Das Chromylchlorid, als Säurechlorid des sechswertigen Chroms, wird durch Wasser leicht in Dichrom- und Chlorwasserstoffsäure gespalten: $2 \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4 \text{HCl}$

Durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge erhält man Alkalichlorid und gelbes Alkalichromat. Säuert man nun diese Lösung an und gießt sie in eine mit Äther versetzte Wasserstoffperoxydlösung, so färbt sich die Ätherschicht blau²⁾), was die Anwesenheit der Chromsäure und, weil diese nur bei Anwesenheit eines Chlorids in die Vorlage gelangen kann, auch die des Chlors anzeigt (Unterschied von Brom und Jod).

¹⁾ Oder man schmilzt mit Soda, laugt die Schmelze mit Wasser aus, filtriert vom Silber ab, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und prüft mit Silbernitrat.

²⁾ Vgl. Seite 130.

Liegt nur wenig Substanz zur Verfügung vor, so verfährt man am besten wie folgt. Man erhitzt das Gemisch des Kaliumbichromats und des Chlorids mit konzentrierter Schwefelsäure in einem Reagenzglas und hält einen mit Natronlauge benetzten Glasstab in dem Rohr, weit oberhalb der Flüssigkeit, um das CrO_2Cl_2 aufzufangen.

Verhalten der Chloride beim Erhitzen.

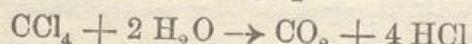
Die Chloride der Alkalien und Erdalkalien schmelzen ohne Zersetzung. Oberhalb des Schmelzpunktes sind die Alkalichloride merklich flüchtig.

Mit steigender Wertigkeit des Metalls vermindert sich der polare Charakter der Chloride und ihre Flüchtigkeit nimmt zu. Wasserfreies Aluminium- und Ferrichlorid sind leicht flüchtig. Die wasserhaltigen Salze dagegen gehen beim Erhitzen über die Oxychloride in Oxyde über, während Chlorwasserstoff entweicht.

Die Chloride des Goldes und der Platinmetalle zerfallen beim Glühen in freies Chlor und Metall.

Nachweis des Chlors in Nichtelektrolyten.

Das Chlor der nichtionisierten, meist organischen Chlorverbindungen reagiert nicht ohne weiteres mit Silberion zu Silberchlorid. Um in solchen Verbindungen das Chlor oder allgemein das Halogen mit Silberion nachzuweisen, muß dieses erst in ein ionisierendes Halogenid übergeführt werden. In vielen Fällen gelingt dies durch Hydrolyse mit reinem Wasser oder mit wässriger Alkalihydroxydlösung. So wird z. B. Kohlenstoffteratetrachlorid beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr gespalten:



Noch wirksamer sind die folgenden Methoden:

1. Beilsteinprobe.¹⁾ Bringt man eine halogenhaltige organische Substanz an einen ausgeglühten Kupferdraht und erhitzt in der Bunsenflamme, so färbt sich die Flamme bei Anwesenheit von Chlor anhaltend grün, bei Anwesenheit von Brom oder Jod mehr bläulich. Bei sehr flüchtigen Substanzen verwendet man mit Vorteil an Stelle des Kupferdrahtes poröses Kuperpulver, welches man am Rande eines Tonscherbens erhitzt. Die Reaktion ist sehr empfindlich, so daß bereits kleine Mengen Salzsäure, die aus der Atmosphäre stammen, eine positive Reaktion geben können.

2. Nach Carius, durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr bei Anwesenheit von Silbernitrat, wodurch das Halogen, unter völliger Zer-

¹⁾ B. 5, 620 (1872).

störung der Verbindung, in Halogenwasserstoff verwandelt wird, der sich mit dem Silbernitrat zu Halogensilbersalz umsetzt, das abfiltriert wird und nach Reduktion mit Zink und Schwefelsäure Halogenwasserstoff liefert, auf welchen wie oben geprüft werden kann.

3. Durch Erhitzen mit Kalk. In eine kleine 25 cm lange und 1 cm weite Röhre von schwer schmelzbarem Glase, deren eines Ende zugeschmolzen ist, bringt man zuerst eine kurze Schicht von chlorfreiem, körnigem Kalk, hierauf eine Mischung der zu untersuchenden Substanz mit Kalk und zuletzt eine längere Schicht von körnigem Kalk.

Durch leises Klopfen der Röhre erzeugt man einen Kanal zwischen der oberen Röhrenwandung und der Beschickung, durch welchen die beim Erhitzen entwickelten Gase entweichen können, legt die Röhre horizontal in einen kleinen Gasofen und erhitzt zuerst die vorderste Kalkschicht zur dunklen Rotglut, hierauf die hinterste Schicht und schreitet dann langsam mit dem Erhitzen vor, bis der ganze Inhalt der Röhre dunkelrotglühend geworden ist.

Hiebei wird die organische Substanz völlig zerstört, das Chlor aber verbindet sich mit dem Kalk zu Chlorcalcium.

Nach dem Erkalten der Röhre löst man den Inhalt in ganz verdünnter Salpetersäure, filtriert die Kohle ab und prüft das Filtrat mittels Silbernitrat auf Chlorionen.

4. Durch Glühen mit Natrium. In ein enges Reagenzglas (Glührohr) bringt man ein wenig der zu untersuchenden trockenen Substanz, dann ein kleines Stückchen von Petroleum befreites Natrium, bedeckt mit Substanz und glüht in der Gasflamme. Die Umsetzung geht unter Glütherscheinung vor sich. Das noch heiße Gläschen wirft man in ein kleines, mit Wasser beschicktes Becherglas, wobei das Glührohr springt und das entstandene Chlor-natrium sich nebst anderen Natriumverbindungen leicht löst. Man filtriert, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und prüft mit Silbernitrat auf Chlor (Halogene). Bei sehr flüchtigen Chlorverbindungen verfährt man wie bei der Prüfung auf Stickstoff (vgl. Seite 318).

Bemerkung. Bei stickstoffhaltigen organischen Substanzen entsteht, bei der soeben beschriebenen Behandlung, Cyanalkali, das auch mit AgNO_3 eine Fällung gibt. In diesem Falle leitet man durch die abfiltrierte alkalische Flüssigkeit bei Siedetemperatur so lange CO_2 , bis das entweichende Gas in eine Lösung von Silbernitrat geleitet, keine Trübung von Cyansilber mehr erzeugt und säuert erst dann die Flüssigkeit mit Salpetersäure an. Entsteht nun, durch Zusatz von Silbernitrat, eine Fällung, so ist sicher Halogen vorhanden.