



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

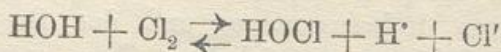
Chlor

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

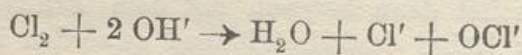
Chlor Cl. At.-Gew. = 35.46.

Ordnungszahl 17; Dichte (flüssig) 1.66; Atomvolumen 21.4; Schmelzpunkt -102° ; Siedepunkt -33.6° ; Potential $\text{Cl}_2/\text{n HCl} + 1.366$.

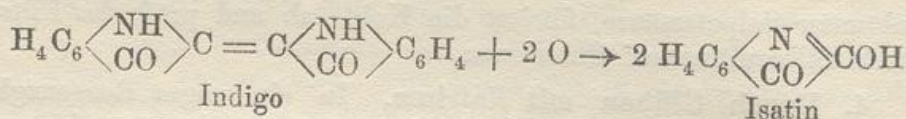
Das freie Chlor ist ein grüngelbes Gas von erstickendem Geruch. Von Wasser wird es absorbiert, und zwar nimmt 1 Volum Wasser bei 10°C ca. 2.7 Volumen Chlorgas auf, unter Bildung des Chlorwassers, einer grüngelben Flüssigkeit, die den elektrischen Strom schlecht, aber doch besser als Wasser leitet, beweisend, daß freie Ionen zugegen sind. Das Chlor setzt sich mit Wasser in kleiner Menge zu Chlorwasserstoffsäure und unterchloriger Säure HOCl um:



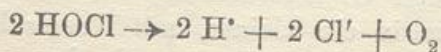
Neutralisiert man hierbei die entstehenden Wasserstoffionen, so verläuft die Reaktion im Sinne der Gleichung von links nach rechts quantitativ:



Sowohl das freie Chlor als auch unterchlorige Säure und ihre Salze sind starke Oxydationsmittel, die Indigolösung leicht zum gelben Isatin oxydieren:



Chlorwasser, resp. unterchlorige Säure HOCl ist nicht beständig. Langsam im Dunkeln, rascher beim Erhitzen zerfällt sie unter Abgabe von Sauerstoff in Salzsäure:

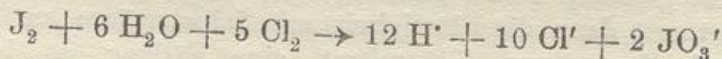


Während wir für saure Lösung eine Reihe von Sauerstoff abgebenden Anionen als kräftige Oxydationsmittel besitzen, ist Hypochlorit eines der wenigen für alkalische Lösung.

Versetzt man eine Lösung von Jodkalium mit Chlorwasser, so wird Jod ausgeschieden und die Lösung färbt sich gelb bis braun:



Schüttelt man die gelbe Lösung mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, so nehmen diese das Jod auf und färben sich rotviolett. Durch Zusatz von mehr Chlorwasser wird die Lösung wieder farblos, weil das Jod zu farbloser Jodsäure oxydiert wird:



Das freie Jod kann man, anstatt es durch Schwefelkohlenstoff

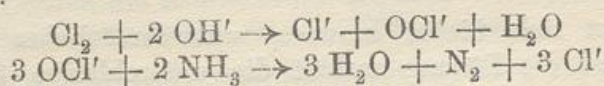
etc. nachzuweisen, leicht durch die auf Zusatz von Stärkekleister auftretende Blaufärbung erkennen.

Silbernitrat erzeugt in Chlorwasser eine weiße Fällung von Silberchlorid, die aber nicht alles vorhandene Chlor erfaßt. $\frac{1}{6}$ des ursprünglich vorhandenen Chlors geht nämlich in Chloration über (siehe unterchlorige Säure) und entgeht dadurch der Fällung mit Silberion, da Silberchlorat leicht löslich ist:

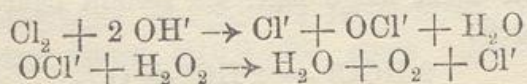


Um alles Chlor als Silberchlorid zu fällen, muß dasselbe erst nach einer der folgenden Methoden zu Chlorion reduziert werden:

1. Ammoniak hydrolysiert als Base das Chlor zunächst zu Chlorid und Hypochlorit, welches letzteres dann von Ammoniak reduziert wird:



2. Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Alkalien wirkt ganz analog wie Ammoniak:



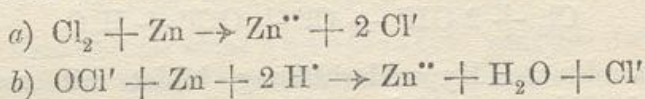
Man gießt das Chlorwasser zu einem Überschuß der alkalischen Wasserstoffperoxydlösung, kocht, um das überschüssige Wasserstoffperoxyd zu zerstören, säuert mit Salpetersäure an und fällt das Chlor mit Silbernitratlösung.

3. Schweflige Säure. Man versetzt das Chlorwasser mit einem Überschuß von schwefliger Säure oder eines Alkalisulfits, wobei sofort Reduktion erfolgt:

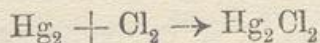


Hierauf setzt man Salpetersäure hinzu und kocht, um den Überschuß der schwefligen Säure zu oxydieren, und fällt dann mit Silberlösung.

4. Unedle Metalle reduzieren rasch zu Chlorion



5. Metallisches Quecksilber wird von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen unter Bildung von Mercurchlorid:

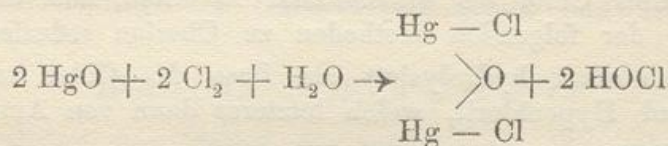


Schüttelt man daher Chlorwasser mit metallischem Quecksilber, bis der Geruch des Chlors verschwunden ist, so erhält man eine

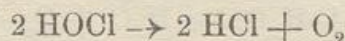
chlorfreie neutrale Lösung. War gleichzeitig Salzsäure zugegen, so reagiert die Lösung sauer und gibt mit Silbernitrat Chlorsilber, weil Chlorwasserstoff das Quecksilber nicht angreift. Man benützt diese Reaktion, um Chlorwasserstoff neben Chlor nachzuweisen.

Die unterchlorige Säure HOCl.

Bildung. Eine Lösung der freien unterchlorigen Säure erhält man durch Schütteln von Chlorwasser mit gelbem Quecksilberoxyd bis zum Verschwinden des Chlorgeruches:

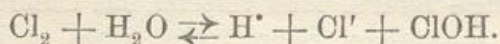


Es bildet sich hierbei braunes, wasserunlösliches Quecksilberoxychlorid und die Lösung enthält die unterchlorige Säure. Gießt man die Lösung von dem basischen Quecksilbersalz ab und destilliert, so erhält man eine reine Lösung von unterchloriger Säure, die sich jedoch am Lichte nicht lange hält; sie zerfällt bald in Chlorwasserstoff und Sauerstoff:



Die unterchlorige Säure wirkt stark bleichend; Lackmus und Indigo werden rasch entfärbt.

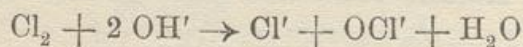
Andererseits stellt sich die unterchlorige Säure mit der Salzsäure ins Gleichgewicht nach



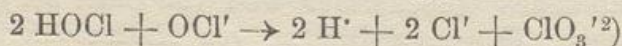
Die wichtige Konstante dieser Reaktion beträgt:

$$K = \frac{(\text{H}^+) (\text{Cl}') (\text{ClOH})}{(\text{Cl}_2)} = 3.9 \cdot 10^{-4}$$

Die Alkalisalze der unterchlorigen Säure (die Hypochlorite) erhält man durch Einleiten von Chlor in verdünnte, kalte Alkalilauge:



Eine verdünnte Hypochloritlösung bildet mit meßbarer Geschwindigkeit Chlorat nach der Gleichung¹⁾:



¹⁾ Foerster u. Jorre, J. pr. Ch. (2) 59, 244 (1899).

²⁾ Bei Gegenwart von 40 bis mehr Prozent KOH zerfällt das KOCl in der Hitze in KCl unter Sauerstoffentwicklung, während die Chloratbildung ganz ausbleibt. (F. Winteler, Zeitschr. f. angew. Ch. 33, 778 (1902).)