



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

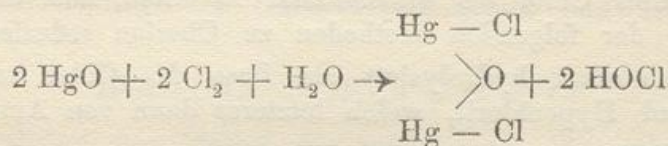
Unterchlorige Säure

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

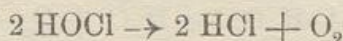
chlorfreie neutrale Lösung. War gleichzeitig Salzsäure zugegen, so reagiert die Lösung sauer und gibt mit Silbernitrat Chlorsilber, weil Chlorwasserstoff das Quecksilber nicht angreift. Man benützt diese Reaktion, um Chlorwasserstoff neben Chlor nachzuweisen.

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:

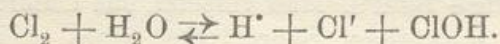


Es bildet sich hierbei braunes, wasserunlösliches Quecksilberoxychlorid und die Lösung enthält die unterchlorige Säure. Gießt man die Lösung von dem basischen Quecksilbersalz ab und destilliert, so erhält man eine reine Lösung von unterchloriger Säure, die sich jedoch am Lichte nicht lange hält; sie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



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

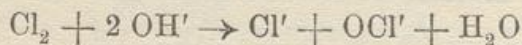
Andererseits stellt sich die unterchlorige Säure mit der Salzsäure ins Gleichgewicht nach



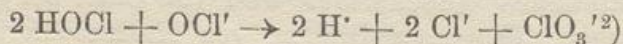
Die wichtige Konstante dieser Reaktion beträgt:

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

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).)

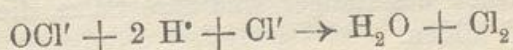
Dieser Vorgang erreicht in ganz schwach alkalischer Lösung die größte Geschwindigkeit; in deutlich alkalischer Lösung fehlt es an dem nötigen HOCl (daher sind alkalische Hypochloritlösungen recht beständig), in saurer Lösung dagegen fehlt es an Hypochlorition, ClO', zu einer lebhaften Chloratbildung. Wesentlich rascher erfolgt die ganz analoge Umsetzung beim Hypobromit und fast momentan beim Hypojodit. Das wichtigste Hypochlorit des Handels ist der Chlorkalk,

CaOCl , der durch Überleiten von Chlor über Ätzkalk erhalten wird und stets kleine Mengen des letzteren in freiem Zustand enthält.

Reaktionen auf nassem Wege.

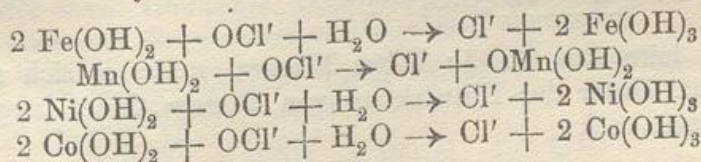
Alle Hypochlorite sind löslich in Wasser und werden durch Säuren, sogar durch die Kohlensäure, zersetzt. Die unterchlorige Säure ist etwa zehnmal schwächer als die Kohlensäure.

1. Chlorwasserstoff wird durch sie oxydiert, unter Entwicklung von Chlor:

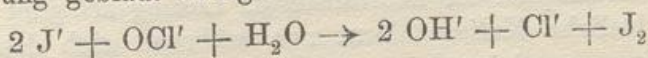


2. Schwefelsäure zersetzt die Hypochlorite unter Freisetzung von unterchloriger Säure, HOCl, die einen eigentümlich süßlichen Geruch besitzt.

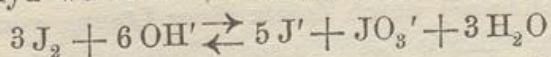
Nicht nur in saurer, sondern auch in alkalischer Lösung wirken die Hypochlorite bei gewöhnlicher Temperatur oxydierend (Unterschied von Chlorit und Chlorat). Viele Metallhydroxyde lassen sich durch Hypochlorit zu höheren Hydroxydstufen oxydieren.



3. Jodkaliumstärke wird durch Hypochlorite in schwach alkalischer Lösung gebläut infolge der Abscheidung von Jod:



Diese Reaktion ist nicht quantitativ, weil das Jod auf das gebildete Hydroxyd weiter einwirkt, unter Bildung von Jodat:



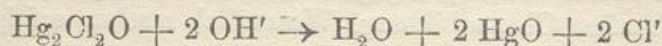
Die Bildung tritt dann erst bleibend auf, wenn Jodion im Überschuß zugegen ist. — Prüfung durch Tüpfeln auf Jodstärkepapier.

4. Metallisches Quecksilber bildet mit freiem Chlor weißes, unlösliches Merkurochlorid Hg_2Cl_2 .

Mit unterchloriger Säure entsteht braunes basisches Salz:



das von Lauge zersetzt wird nach:



5. Silbernitrat erzeugt in Hypochloritlösungen eine unvollständige weiße Fällung von Chlorsilber. Ein Drittel des Chlors bleibt in Lösung als Chlorat:



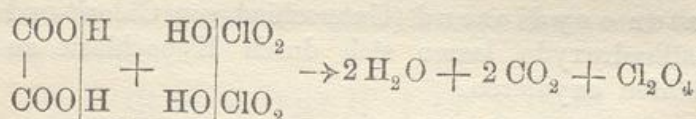
Chlor unterscheidet sich von der unterchlorigen Säure durch die Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff, von Chlorion durch die oxydierende Wirkung.

Chlorige Säure HClO_2 .

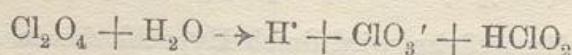
Die freie chlorige Säure ist auch in wässriger Lösung sehr unbeständig, wesentlich beständiger sind ihre Salze, die Chlorite, die das Anion ClO_2' bilden.

Darstellung des Kaliumchlorits.¹⁾

Man erwärmt ein Gemenge von KClO_3 und Oxalsäure mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade bei höchstens 70° , wobei ein Gemenge von Kohlendioxyd und gelbem Chlortetroxyd in regelmäßigem Strome entweicht:



Man leitet das Gas in kaltes Wasser, worin es sich mit gelber Farbe löst. Unter der Einwirkung von Wasser findet langsame Hydrolyse statt nach:



Beim Eindampfen der neutralisierten Lösung scheidet sich zuerst das wenig lösliche Kaliumchlorat aus, während sich das Chlorit in der Mutterlauge anreichert.

Momentan läßt sich dagegen Chlortetroxyd in Chlorit überführen nach A. Reyhler²⁾ durch Zusatz einer Lösung von Natriumsuperoxyd in Wasser (alkalisches Wasserstoffsperoxyd):



¹⁾ B. Carlson u. J. Gelhaar-Mänsbo, Ch. Ztg. 1908, S. 605.

²⁾ Bl. 25, 659 (1901).