



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

# **Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie**

Qualitative Analyse

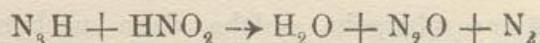
**Treadwell, Frederick P.**

**Leipzig [u.a.], 1948**

Chlorsäure

---

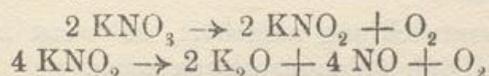
[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)



Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, kocht man, um den überschüssigen Stickstoffwasserstoff zu vertreiben, und prüft die Lösung nach dem Erkalten, wie oben angegeben, auf Salpetersäure.

### Reaktionen auf trockenem Wege

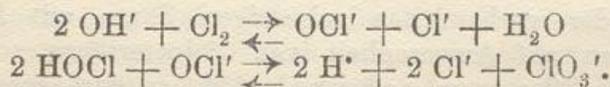
Durch Glühen von Nitraten der Alkalien werden dieselben unter Abgabe von Sauerstoff in Nitrit verwandelt, das durch stärkeres Glühen in Oxyd übergeht.



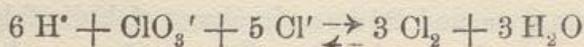
Alle Nitrats verpuffen beim Erhitzen auf der Kohle. Unter Verpuffung versteht man nicht etwa eine Explosion oder ein Fortspringen der Substanz infolge einer Dekrepitation, sondern eine rasche Verbrennung der Kohle, bedingt durch den entwickelten Sauerstoff.

### Chlorsäure $\text{HClO}_3$ .

Die Salze der einbasischen Chlorsäure, die Chlorate, entstehen sehr leicht durch die Einwirkung von Chlor auf mäßig konzentrierte Alkalihydroxydlösung. Zunächst bildet sich Hypochlorit, wobei die Alkalität der Lösung abnimmt. In der Nähe des Neutralpunktes angelangt sind in der Lösung größere Mengen von der sehr schwachen unterchlorigen Säure vorhanden. Diese reagiert nun rasch mit dem vorhandenen Hypochlorit unter Bildung von Chlorat nach:<sup>1)</sup>



In der sauren bis neutralen Lösung stellt sich, wenn auch langsam, das folgende wichtige Gleichgewicht ein:

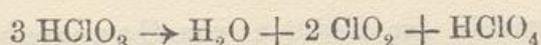


Die Konstante der Reaktion beträgt:

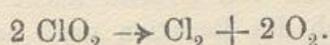
$$K = \frac{(\text{H}')^6 (\text{ClO}_3') (\text{Cl}')^5}{(\text{Cl}_2)^3} = 5 \cdot 9 \cdot 10^{-12}$$

Die verdünnte freie Säure, die man aus dem Bariumsalz durch doppelten Umsatz durch Schwefelsäure erhalten kann, ist wenig beständig. In Vakuum über konz. Schwefelsäure kann man bis zu ca. 40prozentiger Säure einengen, die dann aber zu zerfallen beginnt nach:

<sup>1)</sup> Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, Aufl. 2, S. 582.



und



Auf diesem Zerfall beruht die außerordentlich stark oxydierende Wirkung der Chlorate, insbesondere organischen Substanzen gegenüber, bei Gegenwart von starker Schwefelsäure. Im Gegensatz zu der freien Säure sind die Chlorate in festem Zustande und in wässriger Lösung vollkommen beständig. Zu ihrem Nachweis dienen in erster Linie ihre oxydierenden Wirkungen in saurer Lösung und die Bildung des Reduktionsproduktes, des Chlorions. Die Chlorsäure ist eine ganz starke Säure von der Stärke der Halogenwasserstoffsäuren.

#### Reaktion auf nassem Wege.

**1. Verdünnte Schwefelsäure.** Chloratlösungen bläuen Jodkaliumstärke auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Es dauert indessen lange, bis die Reaktion in verdünnter Lösung eintritt. Bei langem Stehen der sauren Chloratlösung zersetzt sich dieselbe unter Bildung von Perchlorsäure, Chlor und Sauerstoff wie oben angegeben.

#### Nachweis von Bromat in techn. Chlorat.

Das Chlorat des Handels enthält gelegentlich kleine Mengen Bromat, die nicht erwünscht sind, weil sie die Haltbarkeit des Chlorats vermindern<sup>1)</sup>.

Der Nachweis des Bromates neben Chlorat beruht auf der vorsichtiger Reduktion zu Brom und Nachweis desselben durch Aufnahme in Schwefelkohlenstoff oder durch Ausführung der Reaktion von Guareschi, vgl. S. 303.

Die Reduktion muß nun so geführt werden, daß das Bromat nur bis zum freien Brom und nicht weiter bis zum Bromid reduziert wird.

Im folgenden sind einige Ausführungen der Probe angegeben:

a) Man schmilzt 5—10 g Substanz in einem langhalsigen Kölbchen bis zum Aufhören der Sauerstoffentwicklung, löst die Schmelze in Wasser, fügt ein wenig Chlorwasser hinzu und schüttelt mit etwas Schwefelkohlenstoff; eine Braunfärbung des letzteren zeigt die Anwesenheit von Brom an.

b) 5—10 g Substanz löst man in wenig Wasser, fügt ein wenig Ferrosulfat oder wenige Tropfen konz. HCl hinzu, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und destilliert. Braune Dämpfe zeigen Brom an. Schüttelt man das Destillat mit CS<sub>2</sub>, so färbt sich dieses braun.

<sup>1)</sup> Für Chloratsprengstoffe ist ein Bromatgehalt von höchstens 0.15% zulässig, vgl. Ch. Ztg. (1913) 182.