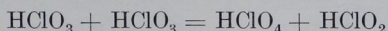


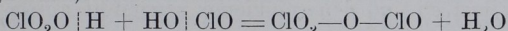
Chlorsäure HClO_3 .

Molekulargewicht 83,82.

158. Chlorsäure kann nicht wasserfrei dargestellt werden, da sie dann in Überchlorsäure HClO_4 übergeht. Ein Molekül Chlorsäure gibt ein Atom Sauerstoff an ein benachbartes Molekül ab:

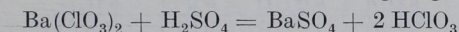


Die so gebildete chlorige Säure wirkt auf ein drittes Molekül Chlorsäure ein; durch Wasseraustritt entsteht aus Chlorsäure und chloriger Säure ein gemischtes Anhydrid Cl_2O_4 , Chlortetroxyd (früher Unterchlorsäure genannt)



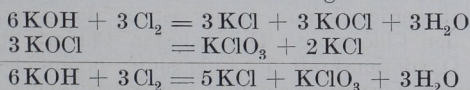
Diese Umsetzung geht vor sich, wenn die Konzentration der Lösung 40 % überschreitet. Man kann also Chlorsäure nicht durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Kaliumchlorat KClO_3 darstellen. Benutzt man andererseits verdünnte Schwefelsäure, so gelangt man zu einem Gleichgewichtszustand, wobei man die Chlorsäure nicht abtrennen kann.

Zur Darstellung läßt man verdünnte Schwefelsäure auf chlorsauren Baryt einwirken. Es entsteht unlösliches Baryumsulfat, dessen Ausscheidung die Reaktion zu einer vollständigen gestaltet:



Man filtriert den schwefelsauren Baryt ab und konzentriert die Lösung im luftverdünnten Raum bis auf 40 %. Die so erhaltene konzentrierte Lösung besitzt ein großes Oxydationsvermögen; die meisten organischen Substanzen, die man damit in Berührung bringt, werden, oft unter Explosion, zerstört.

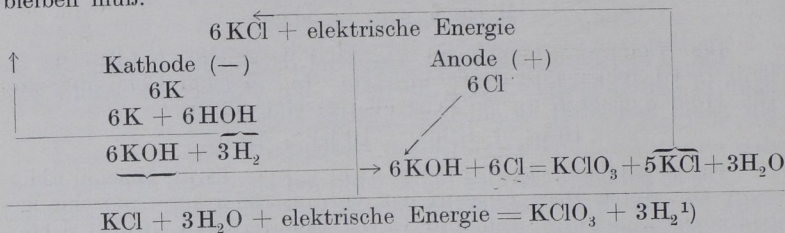
159. Chlorsäure ist eine starke Säure. Ihre Salze, die Chlorate, entstehen durch Einwirkung der Wärme auf Hypochlorite. Wenn man bei Darstellung der letzteren in der Wärme arbeitet, so verwandeln sie sich im Augenblick des Entstehens in Chlorate. So kann man die Chlorate durch Einwirkung von Chlor auf Basen darstellen, wenn man die Reaktion oberhalb von 50° vor sich gehen läßt:



Bei dieser Reaktion ist, wie man sieht, der Verlust an Kaliumhydrat und Chlor beträchtlich, denn nur $\frac{1}{6}$ geht in Chlorat über, $\frac{5}{6}$ in Chlorid. Man vermindert diesen Übelstand durch Anwendung der Elektrolyse, die derzeit zur industriellen Herstellung von Kalium- und Natriumchlorat, der beiden wichtigsten Salze der Chlorsäure, dient.

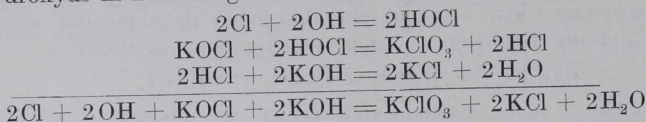
Man elektrolysiert eine warme Chlorkalium- oder Chlornatriumlösung. Das an der Anode gebildete Chlor wird durch das an der Kathode gebildete Kalium- oder Natriumhydroxyd in Chlorat und in Chlorid verwandelt. Eine Pumpe saugt die an der Kathode gebildete Lösung

ab und schafft sie in den Anodenraum, dessen Reaktion alkalisch bleiben muß.

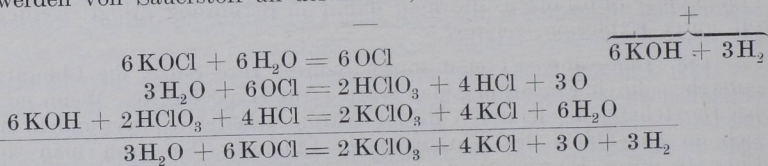


Wie man sieht, wird die elektrische Energie dazu verwendet, das Wasser zu zersetzen und den gebildeten Sauerstoff an das Chlorkalium zu binden.

Tatsächlich stellt die elektrolytische Bildung der Chlorate eine sehr komplizierte Reaktion dar; sie besteht aus einer Oxydation des durch die unterchlorige Säure gebildeten Hypochlorits. Diese Säure selbst entstammt der Vereinigung des Chlors und des Hydroxyls, die an der Anode durch Elektrolyse des Metallchlorids und Metallhydroxyds in Freiheit gesetzt werden.



Zugleich wird ein Teil des Hypochlorits elektrolysiert unter Freiwerden von Sauerstoff an der Anode, Wasserstoff an der Kathode.



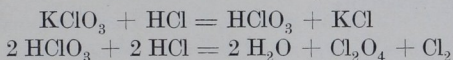
Die Chlorate sind in Wasser sehr löslich mit Ausnahme des chlorsauren Kalis, das dadurch leicht vom zurückbleibenden Chlorkalium getrennt werden kann. Daher ist es das vorzugsweise dargestellte Salz der Chlorsäure. Die gelösten Chlorate besitzen nicht die energische Oxydationskraft der Chlorsäure; organischen Substanzen und reduzierenden Körpern gegenüber sind sie wirkungslos und unterscheiden sich in dieser Hinsicht sehr von den doch erheblich sauerstoffärmeren Hypochloriten.

Anders verhält es sich hingegen, wenn man die trockenen Chlorate mit leicht oxydierenden Körpern mischt. Dann genügt Stoß, Reibung, Temperaturerhöhung, um die Mischung schnell zu zersetzen. Das Chlorat

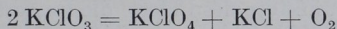
¹⁾ Die Darstellung von Kaliumchlorat liefert also große Mengen Wasserstoff als Nebenprodukt, welcher z. B. zum Füllen von Luftschiffen heute in großer Menge benutzt wird (Griesheim).

gibt seinen Sauerstoff an den reduzierenden Körper ab unter Abspaltung von Energie (ca. 10 000 Kalorien per Grammolekül), und die Oxydation ist oft so heftig, daß kräftige Explosionen Platz greifen. Die Handhabung von Chloratgemischen muß immer mit der größten Vorsicht geschehen. Diese Oxydationsfähigkeit wird in der Pyrotechnik benutzt (bengalische Flammen, Brisanzpulver).

In Gegenwart von Säure stellen die Chlorate außerordentlich starke Oxydationsmittel dar, selbst in Lösung. Mit Chlorwasserstoff liefern sie Chlor, zu gleicher Zeit entsteht Chlortetroxyd.



Erhitzt man die Chlorate vorsichtig auf eine Temperatur, die wenig über dem Schmelzpunkt liegt, so verlieren sie Sauerstoff. Dieser wird nicht vollständig entwickelt; teilweise wird er durch das nicht zersetzte Chlorat gebunden und verwandelt es in Perchlorat (vgl. 81).

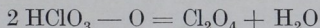


Chlorsäure wurde von Gay-Lussac entdeckt, chlorsaures Kali von Bertholet.

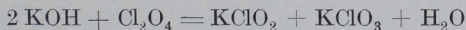
Chlordioxyd oder Chlortetroxyd, Cl_2O_4 oder ClO_2 .

Molekulargewicht 66,94 oder 133,83.

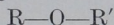
160. Dieser Körper entsteht durch freiwillige Zersetzung der Chlorsäure (vgl. 158) oder teilweise Reduktion dieser Säure:



Es ist ein gelbes Gas, von eigentümlichem reizenden Geruch, das sich bei $+10^\circ$ verflüssigt. Sowohl in flüssigem wie in gasförmigem Zustande ist es außerordentlich explosiv. In Wasser ist es sehr löslich: durch basische Lösungen wird es unter Bildung von chlorigsäurem und chlorsaurem Salz absorbiert:

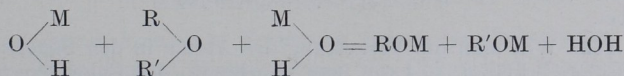


Diese Reaktion erweist, daß Chlordioxyd das gemischte Anhydrid der chlorigen und Chlorsäure ist. Da die Anhydride die Oxyde negativer Radikale sind, so ist ihre allgemeine Formel:



wenn R und R' Radikale bedeuten, die entweder gleich- oder verschiedenartig sein können.

Die Einwirkung der Basen geht nach dem folgenden Schema vor sich:



ROM und R'O'M sind die Salze der Säuren ROH und R'OH, aus denen das Anhydrid entsteht. Sind R und R' gleich, so erhält man