

Sauerstoffverbindungen der Halogene.

153. Das Chlor bildet mit dem Sauerstoff und Wasserstoff eine Reihe wichtiger Verbindungen:

Cl_2O	Chlormonoxyd Unterchlorigsäureanhydrid	HOCl Unterchlorige Säure
Cl_2O_4	Chlordioxyd Chlortetroxyd (Unterchlorsäuren)	HOClO Chlorige Säure HOClO_2 Chlorsäure
Cl_2O_7	Chlorheptoxyd	HOClO_3 Überchlorsäure

Chlorige Säure ist nur in Salzen bekannt.

Die Bindung des Sauerstoffs an das Chlor verlangt einen beträchtlichen Energieaufwand, daher sind alle Sauerstoffsäuren des Chlors und der entsprechenden Anhydride endothermische Verbindungen, die sich unter Freiwerden von Energie zersetzen. Viele unter ihnen sind explosiv. Sie geben ihren Sauerstoff leicht ab und sind kräftige Oxydationsmittel. Im allgemeinen sind die Sauerstoffsäuren des Chlors um so beständiger, je mehr Sauerstoff sie enthalten. Die Salze sind beständiger als die Säuren, denen sie entstammen.

Chlormonoxyd Cl_2O .

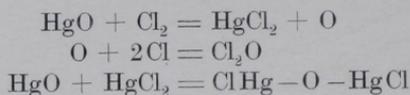
Molekulargewicht 86,25.

154. Man erhält diesen Körper durch Überleiten von Chlor über Quecksilberoxyd. Der Verlauf der Reaktion ist der folgende: Chlor verbindet sich mit Quecksilber unter Bildung von Quecksilberchlorid HgCl_2 , dabei wird Energie frei; zugleich entsteht naszierender Sauerstoff, der sich mit überschüssigem Chlor zu Cl_2O vereinigt.

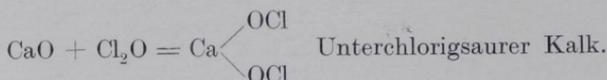
Die Bildung des Chlormonoxyds macht einen Energieaufwand notwendig, der durch die Vereinigung des Chlors mit dem Quecksilber geliefert wird. Endothermische Körper entstehen am leichtesten, wenn die zu ihrer Bildung nötige Energie als chemische Energie durch eine gleichzeitige exothermische Reaktion geliefert wird.

Überschüssiges Quecksilberoxyd vereinigt sich nicht mit Chlormonoxyd, es geht durch Einwirkung des entstandenen Quecksilberchlorids in Oxychlorid über. Dieses Oxychlorid bildet eine dichte

Decke auf der Oberfläche der Oxydkörnchen und schützt sie vor weiteren Angriffen.



Andere Metalloxyde können nicht benutzt werden, da sie der Einwirkung des gebildeten Cl_2O unterliegen und damit ein Hypochlorit liefern:



Chlormonoxyd ist ein orangefarbenes Gas, das sich leicht zu einer bei $+5^\circ$ siedenden Flüssigkeit verdichtet. Es ist ein außerordentlich explosiver Körper; die Explosion wird durch Stoß, Wärme, Berührung mit organischen Substanzen hervorgerufen. Diese Unbeständigkeit ist eine Folge des ausgeprägten endothermischen Charakters dieser Verbindung, deren Bildungswärme — 17900 Kalorien beträgt.

Chlormonoxyd ist sehr löslich in Wasser, das das 200fache seines Volumens auflöst. Dabei geht gleichzeitig ein chemischer Vorgang vor sich, es entsteht unterchlorige Säure.

Unterchlorige Säure HOCl.

Molekulargewicht 52.

155. Dieser Körper ist nur in wässriger Lösung bekannt. Er entsteht durch Auflösung seines Anhydrids in Wasser. Die Gleichung



fordert, daß ein Liter Wasser zum vollständigen Übergang in unterchlorige Säure bei 0° 1240 Liter des Gases Cl_2O auflöst; tatsächlich nimmt es nur 200 Liter auf. Die Reaktion ist also unvollständig und die unterchlorige Säure kann also nur bei Anwesenheit überschüssigen Wassers bestehen, das eines seiner Dissoziationsprodukte ist.

Es werden uns noch zahlreiche Beispiele von Säuren begegnen, die sich leicht teilweise so dissoziieren, bis die Menge des gebildeten Wassers und Anhydrids genügen, um die Dissoziation bei der Versuchstemperatur aufzuhalten. Die Konzentration des Anhydrids ist durch die physikalische Löslichkeit in der Flüssigkeit gegeben.

Ist die Wassermenge größer als die dem Gleichgewicht entsprechende, so ist das Wasser noch imstande, Chlormonoxyd aufzunehmen; ist sie geringer, so zerfällt eine gewisse Menge der Säure, um Wasser und Monoxyd zu liefern. Ein Teil davon entweicht, ein anderer löst sich physikalisch und färbt die Flüssigkeit gelb.

Man bekommt auch unterchlorige Säure durch Einwirkung des Chlors auf die wässrige Auflösung von Metallsalzen.

