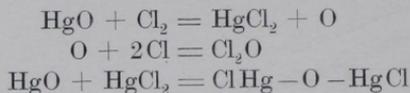
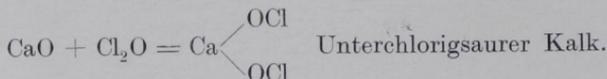


Decke auf der Oberfläche der Oxydkörnchen und schützt sie vor weiteren Angriffen.



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



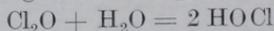
Chlormonoxyd ist ein orangefarbenes Gas, das sich leicht zu einer bei $+5^\circ$ siedenden Flüssigkeit verdichtet. Es ist ein außerordentlich explosiver Körper; die Explosion wird durch Stoß, Wärme, Berührung mit organischen Substanzen hervorgerufen. Diese Unbeständigkeit ist eine Folge des ausgeprägten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

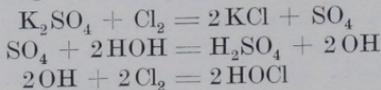


fordert, daß ein Liter Wasser zum vollständigen Übergang in unterchlorige Säure bei 0° 1240 Liter des Gases Cl_2O auflöst; tatsächlich nimmt es nur 200 Liter auf. Die Reaktion ist also unvollständig und die unterchlorige Säure kann also nur bei Anwesenheit überschüssigen Wassers bestehen, das eines seiner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

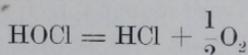
Ist die Wassermenge größer als die dem Gleichgewicht entsprechende, so ist das Wasser noch imstande, Chlormonoxyd aufzunehmen; ist sie geringer, so zerfällt eine gewisse Menge der Säure, um Wasser und Monoxyd zu liefern. Ein Teil davon entweicht, ein anderer löst sich physikalisch und färbt die Flüssigkeit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

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



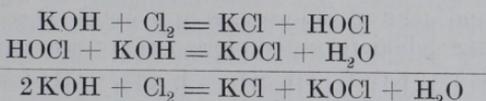
Verdünte Lösungen von unterchloriger Säure können destilliert werden, und man kann so die Säure von den übrigen Reaktionsprodukten trennen.

Unterchlorige Säure ist ein sehr energisches Oxydationsmittel, gibt Sauerstoff ab und geht in Chlorwasserstoff über. Die Zersetzung macht 10000 Kalorien frei.

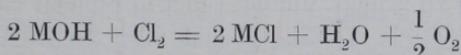


Reine Hypochlorite erhält man durch Neutralisation der Säure durch Basen oder Karbonate.

156. Industriell werden beträchtliche Mengen von Gemischen der Chloride und Hypochlorite hergestellt, indem man in der Kälte Chlor auf die Basen einwirken läßt:



Diese Reaktionen sind exothermisch, aber weniger als die, die Basen vollständig in Chloride unter Freimachen von Sauerstoff überführen würden, wofür das Schema lautet:



Schon diese Tatsache beweist, daß das Prinzip der maximalen Arbeit nicht immer richtig ist (vgl. 139).

Die so erhaltenen Gemenge von Chlorid und Hypochlorit sind als Bleichsalz bekannt; in der Praxis läßt sich die Trennung der beiden Salze nur schwer erzielen, daher benutzt man das Gemisch, so wie es ist, als Oxydationsmittel.

In industrieller Hinsicht ist der Chlorkalk $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2$ das wichtigste dieser Salze. Man erhält ihn, indem man das Chlor in geräumige, gelöschten Kalk enthaltende Zylinder einströmen läßt; die Temperatur soll 25° nicht überschreiten. Natriumhypochlorit (Eau de Javelle) wird durch Elektrolyse einer 10%igen Chlornatriumlösung hergestellt.

Das am negativen Pol gebildete Natriumhydroxyd löst sich in Wasser auf; das an der Anode freigewordene Chlor entwickelt sich nicht, sondern wirkt auf das Hydroxyd unter Bildung des Bleichsalzes. Man arbeitet in mit Scheidewänden versehenen Zellen (Fig. 26). Jede der Scheidewände ist auf beiden Seiten mit einer netzförmigen Schicht von metallischem Platin bedeckt. Dieses Metallnetz spielt die Rolle

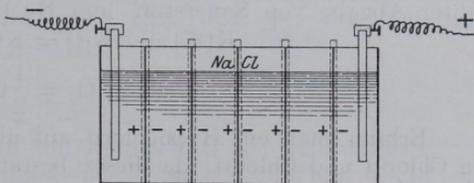


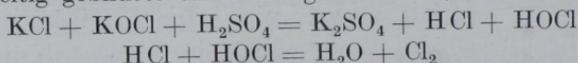
Fig. 26.

einer bipolaren Elektrode, indem die gegen die positive Elektrode gerichtete Fläche als negative wirkt. Durch diese Anordnung vervielfacht man die Berührungsflächen zwischen Natriumhydroxyd und Chlor. Die

Lösung läßt man in der Zelle herumfließen; das an der Kathode gebildete Natriumhydroxyd trifft an der positiven Elektrode auf Chlor und wandelt sich in Bleichsalz um. Der Vorgang kann nicht bis zur vollständigen Umwandlung des Chlorids fortgesetzt werden; hat die Umsetzung in Hypochlorit eine gewisse Größe erreicht, so elektrolysiert sich das Hypochlorit teilweise; an der Anode wird es in Chlorat übergeführt, zu gleicher Zeit wird Sauerstoff frei; an der Kathode wird es durch Wasserstoff reduziert. Infolgedessen ist die Ausbeute dabei sehr schlecht.

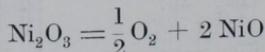
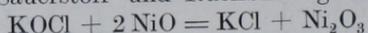
Die Bleichsalze besitzen die oxydierenden Eigenschaften der unterchlorigen Säuren, wirken aber weniger energisch ein. Sie sind eine Quelle für naszierenden Sauerstoff und werden daher bei dem Bleichen von Geweben verwendet.

Wird ein Bleichsalz mit Säure behandelt, so wird das Chlormetall angegriffen und geht in Chlorwasserstoff über. Dieser greift seinerseits die gleichzeitig gebildete unterchlorige Säure an, und Chlor wird frei:

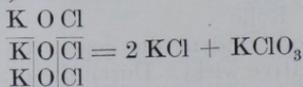


Man scheidet so das gesamte Chlor ab, das zur Darstellung des Bleichsalzes gedient hat (ein gutes Verfahren zur Chlordarstellung). Kohlensäure ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) genügt, um das Chlor in Freiheit zu setzen. Da Chlor die Farbstoffe zerstört, so benutzt man auch die Zersetzung des Bleichsalzes in saurem Zustande zum Bleichen von Gewebefasern. Das Bleichen geht mittelst Chlors viel schneller vor sich als mittelst Sauerstoffs, ist aber nicht immer ohne Nachteile, denn Chlor greift auch die Fasern an und verringert so ihre Widerstandsfähigkeit.

157. Die Hypochlorite zerfallen von selbst in Chlorid und Sauerstoff, aber die Reaktion geht so langsam vor sich, daß man sie nicht zum Gewinnen von Sauerstoff benutzen kann. Andererseits kann man sie durch eine passende Temperaturerhöhung nicht beschleunigen, denn oberhalb von 50° verwandeln sich die Hypochlorite in eine Mischung von Chlorid und Chlorat (vgl. später). Gewisse Metalloxyde jedoch (NiO , CoO) sind positive Katalysatoren im Sinne einer Zerlegung in Chlorid und Sauerstoff, so daß die Reaktion zur Darstellung von Sauerstoff dienen kann. Die katalysierende Einwirkung des Nickel- und Kobaltoxyds findet ihre Erklärung in der vorübergehenden Entstehung eines sauerstoffreicheren Oxyds, das sich unmittelbar wieder zersetzt unter Abgabe von Sauerstoff und Rückbildung des niederen Oxyds:



Erhitzt man ein Hypochlorit auf über 50° , so verwandelt es sich in Chlorid und Chlorat, da dieses beständiger ist als das Hypochlorit:



Auf dieser Umsetzung beruht die Darstellung der Chlorate.