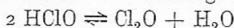


H<sub>2</sub>O durch Cl ersetzt, CHATTAWAY, BACKEBERG (*J. chem. Soc.* **123** [1923] 3000). — Die Bindung zwischen O und Cl in HClO muß als nahezu homöopolar angesehen werden, KOSSEL (*Ann. Phys.* [4] **49** [1916] 266).

Da bei der Dest. einer 25%ig. HClO-Lsg. im Vak. reines Cl<sub>2</sub>O in der Vorlage kondensiert wird, und da man beim Schütteln einer wss. HClO-Lsg. mit CCl<sub>4</sub> eine Lsg. von Cl<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> erhält, muß in der wss. Lsg. außer der elektrolyt. Dissoz. das Gleichgewicht:



bestehen. Bei 0° ist die Gleichgewichtskonstante:

$$[\text{Cl}_2\text{O}]/[\text{HClO}]^2 = 9.6 \times 10^{-4}$$

wenn die Konz. in Mol/l ausgedrückt werden, St. GOLDSCHMIDT (*Ber.* **52** [1919] 753). — Die einfachste Erklärung für die Beobachtung, daß beim Leiten von CO<sub>2</sub>-freier Luft durch eine HClO-Lsg. Cl<sub>2</sub>O und nicht HClO entweicht, ist die Annahme, daß die positiven Cl-Ionen sich mit ClO-Ionen zu Cl<sub>2</sub>O verbinden, W. A. NOYES, T. A. WILSON (*J. Am. Soc.* **44** [1922] 1635). — Über Unstimmigkeiten in den Angaben von W. A. NOYES, T. A. WILSON (l. c.) s. SOPER (*J. chem. Soc.* **125** [1924] 2228). — Über die Gültigkeit der Regel der Abhängigkeit der Stärke einer Säure von der Anzahl und dem Verhältnis der O- und H-Atome in der funktionellen Säuregruppe für HClO s. ODDO (*Gazz.* **52** I [1922] 56).

Die Beobachtung, daß die wss. HClO-Lsg. und die Lsgg. des Unterchlorigsäureäthylesters in Äther und in Petroläther dasselbe Absorptionsspektrum, die Hypochloritlsgg. dagegen ein ganz anderes Spektrum haben, führt zu dem Schluß, daß HClO und ihre Ester die gleiche Konstitution haben, daß aber die Salzbildg. die Struktur des Säurerestes tiefgreifend ändert, K. SCHAEFER (*Z. phys. Ch.* **93** [1919] 317). — Nach der Elektronentheorie der Valenz von G. N. LEWIS, LANGMUIR ist die Strukturformel des ClO-Ions:



LOWRY (*Trans. Faraday Soc.* **18** [1922/1923] 288; *Phil. Mag.* [6] **45** [1923] 1110). — Über eine Strukturformel des Ions unter Zugrundelegung der Theorie der intramolekularen Ionisation s. LOWRY (l. c.). — Eine Strukturformel unter Berücksichtigung der Anordnung der Elektronenbahnen s. C. A. KNORR (*Z. anorg. Ch.* **129** [1923] 132).

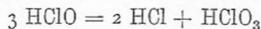
Weitere Arbeiten über die Konstitution: ODLING (*Pharm. J.* [2] **1** [1860] 469), G. F. BARKER (*Am. Chemist.* **2** [1871/1872] 1), SPRING (*Bl. Acad. Belg.* [2] **39** [1875] 891), VORLÄNDER (*Ber.* **34** [1901] 1635), RAMSAY (*Pr. Roy. Soc. A* **92** [1916] 461).

Die mit Chloriden gemischten Hypochlorite, die sogenannten Bleichsalze, die bei der Einw. von Cl auf die wss. Lsgg. oder Suspensionen der Hydroxyde und Carbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle und des MgO entstehen, wurden früher für Verb. des Cl mit den Metalloxyden gehalten und Oxydchlorure, Chlorüre der Oxyde, Chlorures d'Oxides genannt. — BERZELIUS (*Lärbok i Kemiën*, 2. Aufl., *Stockholm* 1817, Bd. 1, S. 489, 628, 631; *Jber. Berz.* **8** [1829] 153; *Pogg. Ann.* **12** [1828] 529) erkannte, daß die Bleichsalze Mischungen sind von Chloriden und Salzen einer Chlorsauerstoffsäure, die weniger O als HClO<sub>3</sub> enthält und deren Zus. wahrscheinlich HClO<sub>2</sub> ist. — BALARD (*Ann. Chim. Phys.* [2] **57** [1834] 293; *Lieb. Ann.* **14** [1835] 298) wies nach, daß die Bleichsalze Mischungen einer Molekel Chlorid mit einer Molekel eines Salzes des von ihm entdeckten HClO sind. — S. auch LIEBIG (*Pogg. Ann.* **15** [1829] 542), SOUBEIRAN (*Ann. Chim. Phys.* [2] **48** [1831] 145; *Lieb. Ann.* **1** [1832] 284), DETMER [DETTMAR] (*Lieb. Ann.* **38** [1841] 31), GAY-LUSSAC (*C. r.* **14** [1842] 944; *Ann. Chim. Phys.* [3] **5** [1842] 294; *Lieb. Ann.* **43** [1842] 175). — Abweichende Ansichten s. MARTENS (*Ann. Chim. Phys.* [2] **61** [1836] 293), MILLON (*C. r.* **9** [1839] 109; *Lieb. Ann.* **32** [1839] 119). — Besprechungen der Ansichten der älteren Chemiker s. BALARD (*Ann. Chim. Phys.* [2] **57** [1834] 226), GAY-LUSSAC (*C. r.* **14** [1842] 927; *Ann. Chim. Phys.* [3] **5** [1842] 273; *Lieb. Ann.* **43** [1842] 153).

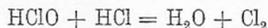
**Basizität.** HClO ist einbasisch, denn die Neutralisationswärme ändert sich nicht bei Verwendung eines Überschusses von NaOH oder HClO, J. THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen*, Leipzig 1882, Bd. 1, S. 240).

**Zersetzung.** Eine konz. Lsg. zersetzt sich bei gewöhnl. Temp., schneller bei höherer Temp., teilweise unter Entw. von Cl und gleichzeitiger Bildg. von HClO<sub>3</sub>. Auch bei 100° ist die Zers. unvollständig, denn man kann durch Dest. eine konzentriertere Säure erhalten. Verd. Säure ist länger haltbar, BALARD (*Ann. Chim. Phys.* [2] **57** [1834] 248). — In konz. Lsgg. entstehen bei der

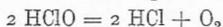
Temp. des Dampfbadcs Cl, O und  $\text{HClO}_3$ . Verd. Lsgg. können ohne merkliche Zers. destilliert werden, GAY-LUSSAC (C. r. 14 [1842] 934; *Ann. Chim. Phys.* [3] 5 [1842] 282; *Lieb. Ann.* 43 [1842] 162). — Im Dunkeln können ziemlich konz. Lsgg. monatelang fast ohne Zers. aufbewahrt werden, A. W. WILLIAMSON (*Mem. Pr. chem. Soc.* 2 [1843/1845] 241; *Lieb. Ann.* 54 [1845] 142). — Aus einer etwa 2%ig. Lsg. verflüchtigt sich  $\text{HClO}$  eher, als es  $\text{HClO}_3$  bildet. Bei der Dest. einer 4.8%ig. Lsg. zersetzt sich etwa die Hälfte des  $\text{HClO}$  unter Bildg. von Cl und  $\text{HClO}_3$ . Das nach der Gleichung:



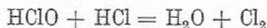
entstehende  $\text{HCl}$  wirkt auf noch vorhandenes  $\text{HClO}$  nach der Gleichung:



Diese Vorgänge verlaufen sehr langsam. H-Ionen beschleunigen sie nicht; denn nach Zusatz von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nimmt der Gehalt an  $\text{HClO}$  im Laufe mehrerer Tage nicht nennenswert ab, dagegen wird nach Zusatz von  $\text{HCl}$  das  $\text{HClO}$  nach der zweiten Gleichung ohne Bildg. von  $\text{HClO}_3$  zersetzt, F. FOERSTER, JORRE (*J. pr. Ch.* [2] 59 [1899] 80). — Vgl. unter „Verhalten gegen anorganische Verbindungen. Hypochlorite“ S. 261.  $\text{HClO}$  spaltet in wss. Lsg. O ab nach der Gleichung:

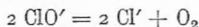


Das so gebildete  $\text{HCl}$  setzt sich mit  $\text{HClO}$  nach JAKOWKIN (*Z. phys. Ch.* 29 [1899] 615) — vgl. auch S. 64 — gemäß:

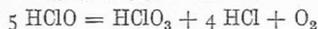


ins Gleichgewicht, NERNST, SAND (*Z. phys. Ch.* 48 [1904] 600). — In einer 0.25 molaren Lsg. zersetzen sich im Monat 3% des  $\text{HClO}$ , BILLETER (*Helv. chim. Acta* 1 [1918] 487). — Eine 25%ig. Lsg. ist in einer Kältemischung einige Zeit haltbar. Bei 0° beginnt nach einigen Stunden eine Zers. unter Gasentw., St. GOLDSCHMIDT (*Ber.* 52 [1919] 759).

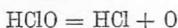
**Einfluß des Lichtes.**  $\text{HClO}$  wird im Sonnenlicht in wenigen Augenblicken in Cl und  $\text{HClO}_3$  umgewandelt, BALARD (*Ann. Chim. Phys.* [2] 57 [1834] 248). — Die Zers. unter Bildg. von Cl, O und  $\text{HClO}_3$  wird durch Sonnenlicht beschleunigt, GAY-LUSSAC (C. r. 14 [1842] 933; *Ann. Chim. Phys.* [3] 5 [1842] 281; *Lieb. Ann.* 43 [1842] 162). — Bei der Einw. von diffusem Tageslicht und der Strahlen der Tropensonne setzt sich  $\text{HClO}$  in  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HCl}$  und O um, deren Mengenverhältnis von der Intensität des Lichtes und der Konz. der  $\text{HClO}$ -Lsg. abhängt, PEDLER (*J. chem. Soc.* 57 [1890] 622). — Die undissoziierte  $\text{HClO}$ -Molekel wird durch Licht nicht zersetzt. Nur das  $\text{ClO}$ -Ion wird nach:



zersetzt, BENRATH, SCHAFFGANZ (*Z. phys. Ch.* 103 [1922] 149). — Durch Sonnenlicht, diffuses Tageslicht und einfarbiges Licht von 313, 365 und 436  $\mu$  wird  $\text{HClO}$  annähernd nach:

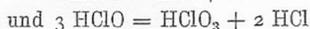
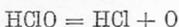


zersetzt. Die primäre Rk. ist wahrscheinlich:

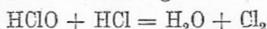


Darauf wird  $\text{HClO}$  durch aktiviertes O zu  $\text{HClO}_3$  oxydiert. Lichtempfindlich sind die  $\text{HClO}$ -Molekeln und nicht die  $\text{ClO}$ -Ionen, ALLMAND, CUNLIFFE, MADDISON (*J. chem. Soc.* 127 [1925] 822). — Über den Mechanismus der Rk. s. ferner ALLMAND, CUNLIFFE, MADDISON (*J. chem. Soc.* 1927 655). S. auch R. L. TAYLOR (*J. Soc. Dyers Colourists* 38 [1922] 93).

**Einfluß von Katalysatoren.** Schütteln mit eckigen Körpern, z. B. gestoßenem Glas, beschleunigt die Zers. einer  $\text{HClO}$ -Lsg., BALARD (*Ann. Chim. Phys.* [2] 57 [1834] 248). —  $\text{AgCl}$  zersetzt die  $\text{HClO}$ -Lsg. schnell, PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7 [1843] 185). — In einer Lsg. von  $\frac{1}{2}$  Mol  $\text{HClO}$  und  $\frac{1}{2}$  Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Liter wird bei Zimmertemp. im Dunkeln in 16 Std. durch platinertes Pt der größte Teil des  $\text{HClO}$  in O, Cl und  $\text{HClO}_3$  umgesetzt, während die Zers. bei Berührung mit glattem Pt oder ohne Pt unbedeutend ist, E. MÜLLER (*Z. Elektroch.* 8 [1902] 429). — Bei Berührung mit Platinschwarz verlaufen nebeneinander die Rkk.:



Das frei werdende  $\text{HCl}$  reagiert nach der Gleichung:



F. FOERSTER, E. MÜLLER (*Z. Elektroch.* 8 [1902] 522).