

## Noch einmal Prüfung des Weldon-Schlammes.

von K. W. Jurisch.

Meiner Angabe in dieser Zeitschrift 1900, S. 1216, dass die bekannte Methode zur Prüfung der Basiszahl im Weldon-Schlamm mit Hilfe von Oxalsäure-Normallösung von Ferdinand Hurter im Jahre 1868 oder 1869 ausgearbeitet worden sei, setzt G. Lunge, ebenda S. 1283, die Behauptung entgegen, dass dies nicht der Fall gewesen sei. Seine Behauptung ist aber nur eine Vermutung, der ich durchaus nicht beipflichten kann. Nach den mündlichen Äusserungen meines verstorbenen Freundes Hurter bin ich zu meiner Angabe berechtigt. Dass die Ausarbeitung der Probe auf Anregung Weldon's erfolgt ist, und dass in jener Zeit viele Besprechungen zwischen Weldon und Hurter stattfanden, halte ich für wahrscheinlich.

Wenn Lunge seine absprechende Behauptung dadurch stützen zu können glaubt, dass er anführt, Hurter habe damals mit der Ausarbeitung des Hurter-Deacon'schen Verfahrens genug zu thun gehabt, so ist diese Stütze nichts werth. Denn die Firma Gaskell, Deacon & Co., bei welcher Hurter als leitender Chemiker angestellt war, war eine der ersten, welche den Weldon-Process in ihrer Fabrik zur Ausführung brachten. Es lag also auch in Hurter's eigenem Interesse, eine rasche und sichere Methode zur Prüfung des Weldon-Schlammes zu besitzen. Überbürdung mit Arbeit war für Hurter niemals ein Grund, um dringenden Anforderungen auszuweichen.

Im Winter 1871 auf 1872, als ich nach Widnes kam, war der Weldon-Process bei Muspratt, Gaskell, Deacon & Co. und anderen Firmen bereits seit längerer Zeit in Betrieb. Die Hurter'sche Prüfungsmethode der Basiszahl war allen Fabrikchemikern bekannt und wurde täglich benutzt. Die Übertragung der Methode ins metrische System, die Lunge für sich in Anspruch nimmt, war z. B. in der Muspratt'schen Fabrik in Widnes schon lange vor meinem Eintritt ausgeführt worden, so dass ich nur diese kennen lernte. Die mehrere Jahre später erfolgte Veröffentlichung durch Lunge konnte daher auf die Fabrikchemiker keinen Eindruck machen, da sie nichts Neues enthielt.

Wenn Hurter später mit Lunge zusammen arbeitete, und nichts von der Entstehung der Methode zur Prüfung der Basiszahl erwähnte, so mag ihm die Sache zu unwichtig erschienen sein, um ein Wort darüber zu verlieren. Auch ich berichte über diese Dinge nur, weil Lunge meine An-

gaben zu Ungunsten Hurters anzuzweifeln versucht hat.

Berlin, 19. December 1900.

## Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks.

Von Hugo Ditz.

(Mittheilung aus dem chem.-technologischen  
Laboratorium an der K. K. Technischen Hochschule  
zu Brünn.)

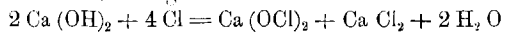
Es war in der Tennant'schen Fabrik bei Glasgow, wo man zum ersten Male mit positivem Erfolge Versuche anstellte, ein Product zu gewinnen, welches es ermöglichte, das Chlorgas in eine für den Transport geeignete Verbindung zu bringen, aus welcher es leicht wieder abscheidbar ist. Das in den Handel gebrachte Product erhielt den Namen Bleichkalk oder Chlorkalk und wurde damals wie jetzt, wenn man von den Verbesserungen in der Apparatur absieht, auf dieselbe einfache Weise dargestellt, nämlich durch Darüberleiten von Chlorgas über festes Kalkhydrat. Von dem Zeitpunkte der ersten Darstellung dieses Productes (1799) sind nun mehr als hundert Jahre verflossen. Welch kolossale Erfolge Wissenschaft und Technik in diesem Jahrhundert auch zu Tage förderten, welchen Wandlungen das ganze, grosse Gebiet der Chemie in diesem Zeitraume unterworfen war, die Frage nach der Bildung und Zusammensetzung des auf so einfache Weise entstehenden Chlorkalks blieb trotz zahlreicher Arbeiten unserer bedeutendsten Forscher ungelöst, und giebt es, wie E. v. Meyer in seiner „Geschichte der Chemie“ (1889 p. 428) bemerkt, „wohl kaum eine andere, so einfach zusammengesetzte Verbindung, über deren chemische Natur man trotz eifrigster Bemühungen so sehr im Zweifel ist“.

Die zwei wichtigen Momente, welche in erster Linie die grosse Anzahl einander widersprechender Hypothesen veranlassten, sind 1. der Umstand, dass auch der höchstgrädigste Chlorkalk einen Gehalt an Ätzkalk aufwies, der als solcher in dem mit Wasser verriebenen Producte analytisch bestimmt werden konnte, 2. die lange Zeit gehegte Ansicht, dass das namentlich in schlechtem Chlorkalk auch in grösserer Menge gefundene Chlorcalcium einen wesentlichen Bestandtheil desselben bilde.

Es war zum ersten Male Balard<sup>1)</sup>, der Entdecker der unterchlorigen Säure, der i. J. 1835 die Bildung des Chlorkalks zu erklären suchte und, durch eine Untersuchung von

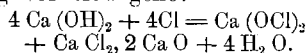
<sup>1)</sup> Ann. chim. Phys. (2) 57, 225.

Gay-Lussac<sup>2)</sup> i. J. 1842 bestätigt, fusste seine Ansicht in der Annahme, dass der feste Chlorkalk ähnlich entstehe und zusammengesetzt sei, wie die alkalischen Bleichflüssigkeiten, der Vorgang also durch die einfache Gleichung:



ausdrückbar sei. Der Umstand, dass dem in jedem Chlorkalk gefundenen Kalkhydrat in dieser Reaktionsgleichung nicht Rechnung getragen war, sowie die Thatsache, dass das Chlorcalcium in einer nach der Gleichung geforderten Menge nicht gefunden werden konnte, machte die Ansicht Balard's unhaltbar. Die meisten, für die Entwicklung der Frage werthvollen Arbeiten der späteren Forscher bezogen sich hauptsächlich auf den Punkt, in welcher Weise das Auftreten von nicht chlorirtem Kalkhydrat im Chlorkalk erklärt werden könne, wenn auch sogar in Arbeiten jüngeren Datums das Vorhandensein von Chlorcalcium noch immer als für die Bildung und Zusammensetzung des Productes wesentlich hingestellt wurde. In Folgendem gebe ich die in der Entwicklung der Frage wichtigsten Hypothesen an, um dieselben im Verlaufe der Arbeit auf Grund der Ergebnisse der eigenen Untersuchungen einer kritischen Besprechung zu unterziehen.

R. Fresenius<sup>3)</sup> stellte auf Grund von Versuchen von F. Rose die Behauptung auf, dass 4 Mol. Kalkhydrat nur 4 Atome Chlor aufnehmen und der Process nach folgender Gleichung vor sich gehe:



Gegen diese Ansicht erhoben sich zwei Einwürfe, welche dieselbe unmöglich machten. Erstens wäre nach dieser Gleichung die Darstellung eines Chlorkalks mit mehr als 32 Proc. bleichendem Chlor nicht erklärt, zweitens hatte Bolley<sup>4)</sup> schon früher gefunden, dass das Calciumoxychlorid  $\text{Ca} \text{Cl}_2, 2 \text{Ca} \text{O} + 16 \text{H}_2 \text{O}$  durch Chlor unter Bildung von Calciumhypochlorit angegriffen wird. Wenn auch aus diesen Gründen der rechte Theil der Reaktionsgleichung unrichtig ist, so folgt daraus nicht, wie ich später zeigen werde, dass der linke Theil, also die auf dem Experimente fussende Annahme, dass 4 Mol. Kalkhydrat mit 4 Atomen Chlor unter Umständen in Reaction treten, an Richtigkeit einbüsst, wenn die Annahme der Bildung von Calciumoxychlorid wegfällt und dem Umstande Rechnung getragen wird, dass auch bedeutend höher procentiger Chlorkalk erhalten werden kann.

<sup>2)</sup> *ibid.* (3) 5, 273.

<sup>3)</sup> *Ann. Chem. Pharm.* CXVIII, 317.

<sup>4)</sup> *Chem. Centralblatt* 1859, 601.

In seinem Handbuche der Chemie stellte Odling<sup>5)</sup> zum ersten Male die zwar durch das Experiment nicht erwiesene Behauptung auf, nach welcher dem Chlorkalk die Formel  $\text{Ca} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{OCl} \end{matrix}$  zukomme. Da bei der Annahme

der Bildung dieser Verbindung die in jedem Falle constatirte Gegenwart von überschüssigem Kalk nicht in Berücksichtigung gezogen war, war dieselbe ebenfalls nicht befriedigend. Nach Kolb<sup>6)</sup> enthält der chlorreichste trockene Chlorkalk (chlorure de chaux type), welcher sich darstellen lässt, 38,72 Proc. bleichendes Chlor und entspricht dieser Chlorgehalt der Formel  $2 \text{Ca} \text{OCl}_2, \text{H}_2 \text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ . Nach seiner Annahme wird der trockene Chlorkalk durch Wasser in natürliches Kalkhydrat und einen löslichen Theil zerlegt, welcher letzterer  $\text{Ca} \text{OCl}_2$  oder ein mehrfaches davon enthält, dieses aber nach Balard's Annahme gespalten in  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  und  $\text{Ca} \text{Cl}_2$ . Die Behauptung Kolb's, dass das vorhandene Kalkhydrat thatsächlich in die Formel des Chlorkalks einzubeziehen ist, erwies sich, wie aus dem Verlaufe der Arbeit ersichtlich sein wird, als richtig. Indessen konnte die Kolb'sche Formel nicht als genügend angesehen werden, da 1. dem Umstande nicht Rechnung getragen wurde, wie eine wiederholt constatirte Mehraufnahme von Chlor zu erklären sei, 2. liegt derselben wie sämtlichen bisherigen Hypothesen der Bildung des Chlorkalks und seiner Zusammensetzung, die sich auf experimentelles Material stützen, der principielle Fehler zu Grunde, dass die Verunreinigungen des Chlorkalks bei der Aufstellung einer Formel nicht oder in unrichtiger Weise berücksichtigt wurden. Auch Davis<sup>7)</sup> gelangt zu dem Schlusse, da es ihm bei allen seinen Versuchen nicht gelang, Chlorkalk ohne grössere Mengen Kalkhydrat herzustellen, dass man letzteres in der Formel des Chlorkalks berücksichtigen müsse. Dagegen giebt Goepner<sup>8)</sup> dem Chlorkalk die einfache Formel  $\text{Ca} \text{OCl}_2$  und führt das Vorhandensein von Kalkhydrat in demselben darauf zurück, dass das durch Nebenreactionen entstehende Chlorcalcium in Form von Krusten einen Theil des Kalkhydrates vor der Einwirkung des Chlors bewahre. Dieser Annahme treten Richters und Juncker<sup>9)</sup> entgegen, da die im Chlorkalk vorhandene Menge des Chlorcalciums viel zu klein sei, um eine solche mechanische, schützende Wirkung auszuüben. Nach ihrer Ansicht steht das Vor-

<sup>5)</sup> Deutsche Ausgabe I, 59 (1861).

<sup>6)</sup> Wagner's Jahresberichte 1868, 207.

<sup>7)</sup> *Chem. News* XXVII, 225.

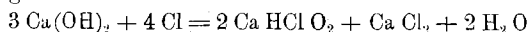
<sup>8)</sup> *Dingl. Polytechn. Journ.* 1873, Bd. 209, 204.

<sup>9)</sup> *Dingl. Polytechn. Journ.* 1874, Bd. 211, 31.

handensein von Kalkhydrat vielmehr mit der von Tschigianjanz, Fricke und Reimer<sup>10)</sup> bestätigten, ursprünglich von Graham gemachten Beobachtung im Zusammenhange, wonach ganz trockenes Kalkhydrat kein Chlor aufnehme; das gebildete Chlorcalcium, vielmehr aber noch die hygroskopische Verbindung  $\text{Ca OCl}_2$  entziehe nach ihrer Annahme dem Kalkhydrate das absorbierte Wasser und mache es demselben daher unmöglich, Chlor aufzunehmen. Inwieweit die Annahme der wasserentziehenden Wirkung der Verbindung  $\text{Ca OCl}_2$  in Betracht kommt, werde ich im Verlaufe der Arbeit darlegen, vorläufig genügt die Bemerkung, dass durch die Darstellung von Chlorkalk aus Kalkhydrat, welches bedeutend weniger Wasser enthielt als dem Hydratwasser entsprechen würde, also jedenfalls ganz trocken war\*), der Hypothese von Richters und Juncker der Boden entzogen war\*\*).

Wolters<sup>11)</sup> widerspricht sowohl der Ansicht der Letzteren als auch der von Goepner und schliesst sich der schon von Bolley gemachten Annahme an, dass die entstehende bleichende Verbindung  $\text{Ca OCl}_2$  einen Theil des Kalkhydrates mechanisch umhülle und so der weiteren Chlorirung entziehe. Auf die Nichtstichhaltigkeit dieser Bolley-Wolterschen Umhüllungstheorie komme ich noch später zu sprechen. In einer ausführlichen Arbeit bringt C. Opl<sup>12)</sup> durch die Angabe der Analyse eines Chlorkalks den Beweis, dass die bleichende Verbindung des Chlorkalks nicht nach der Kolb'schen Formel zusammengesetzt sein kann. Auf die in mehrfacher Hinsicht interessante Arbeit komme ich noch eingehend zurück, vorläufig will ich nur bemerken, dass der oben erwähnte Beweis in der Durchführung nur ein scheinbar richtiger ist, da die Berechnung aus der Analyse wegen Unkenntniss des Reactionsverlaufes eine z. Th. irrige war. Einen ähnlichen Fehler begeht Kopfer<sup>13)</sup>, der aus einer speciellen Analyse den Schluss zieht, dass die Verbindung  $\text{Ca OCl}$ , wenn überhaupt vorhanden, wasserfrei sein muss. Dagegen stellte er sowie Stahlschmidt<sup>14)</sup> fest, dass mit Ätzkalk gemischtes Kalkhydrat, also auch absolut trockenes Kalkhydrat, Chlorkalk bilde. Nach Ansicht des Letzteren enthält gesättigter Chlorkalk weder freien Kalk noch Calcium-

oxychlorid, welche Annahmen auch durch Salzer<sup>15)</sup> bestätigt werden. Nach Stahlschmidt bildet sich der Chlorkalk nach folgender Formel:



Diese Formel verlangt 39,01 Proc. wirksames Chlor. Den Umstand, dass in einigen Fällen auch ein Chlorkalk mit über 40 Proc. wirksamem Chlor erhalten wurde, erklärt er mit der Annahme, dass die Verbindung  $\text{Ca HCl O}_2 = \text{Ca} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OCl} \end{array}$  unter Umständen durch Wasser zersetzbar sei unter Bildung von Calciumhypochlorit und Kalkhydrat und letzteres wieder nach der obigen Formel Chlorkalk bilden könne. Die Hypothese von Stahlschmidt stimmt insoweit mit der von Kolb überein, als nach Beiden 3 Mol. Kalkhydrat mit 4 Atomen Cl in Reaction treten. Auch die Stahlschmidt'sche Ansicht, die das Vorhandensein von überschüssigem Kalkhydrat einigermaassen plausibel machte, musste bald verlassen werden, da nach seiner Reactionsformel 30,5 Proc. freies Chlorcalcium im Chlorkalk vorhanden sein müssten, welcher Annahme der Umstand gegenüberstand, dass derselbe durch trockene Kohlensäure zum grössten Theile unter Chlorabgabe zersetzbar ist, wie dies von früheren Forschern auch von Hurter<sup>16)</sup> constatirt worden war.

Die neueren Arbeiten über den Chlorkalk stammen zum grossen Theile von Lunge und seinen Schülern. Lunge und Schäppi<sup>17)</sup> kommen auf Grund ihrer Untersuchung über das Verhalten des Chlorkalks gegen Kohlensäure zu dem Schlusse, dass im Chlorkalk fertig gebildetes Chlorcalcium nicht vorhanden sein könne und Odling's Formel  $\text{Cl}-\text{Ca}-\text{OCl}$  als richtig anzunehmen sei. Da Lunge in einem starken Chlorkalk mit 43,13 Proc. Chlor nur das Vorhandensein von 6,80 Proc. überschüssigem Kalkhydrat constatirte, stellte er die Behauptung auf, dass man diesen nicht in die Formel des Chlorkalks aufnehmen und das Vorhandensein desselben durch die nach seiner Ansicht in jeder Hinsicht plausible Annahme erklären könne, dass die gebildete bleichende Verbindung stets einen gewissen Theil des Kalkes mechanisch umhüllt und das Chlor nicht zu demselben dringen lässt; er schliesst sich also der Bolley-Wolter'schen Umhüllungstheorie an. Abgesehen davon, dass durch die Untersuchungen früherer Forscher das überschüssige Kalkhydrat als wesentlicher, in die Formel des Chlorkalks einzubeziehender Bestandtheil hingestellt worden war (Opl.

<sup>10)</sup> Dingl. Polytechn. Journ. 1869, Bd. 192, 297.

<sup>\*</sup>) Vergl. Fussnote 36.

<sup>\*\*)</sup> Siehe auch F. Knapp (Wagner's Jahresber. 1874, 334.

<sup>11)</sup> Journ. f. pract. Chemie 1874, X, 128.

<sup>12)</sup> Dingl. Polytechn. Journ. 1875, Bd. 215, 233, 325.

<sup>13)</sup> Ann. Chem. Pharm. 177, 246.

<sup>14)</sup> Dingl. Polytechn. Journ. 1876, Bd. 221, 243 u 335.

<sup>15)</sup> Dingl. Polytechn. Journ. 1879, Bd. 230, 418.

<sup>16)</sup> Dingl. Polytechn. Journ. 1877, Bd. 223, 428.

<sup>17)</sup> Dingl. Polytechn. Journ. 1880, Bd. 237, 63; Chem. Industrie 1881, 289.

Kolb), sowie von Anderen (Salzer<sup>18)</sup> Stahl- schmidt) Beweise für die Abwesenheit von freiem Kalk erbracht wurden, ist noch ein nicht von der Hand zu weisender Umstand vorhanden, der die Berechtigung dieser „Umhüllungstheorie“ von vornherein in Zweifel setzt. Wie ich dies schon in meiner vor ca. 3 Jahren erschienenen, vorläufigen Mittheilung über diesen Gegenstand<sup>19)</sup> hervorhob, ist es ganz widersinnig, anzunehmen, dass durch den gebildeten Chlorkalk das noch vorhandene Kalkhydrat vor dem Chlor-Einflusse geschützt sein soll, während das Kalkhydrat, welches sich unter einer Decke von 100 mm des gebildeten Chlorkalks befindet, noch glatt zu Chlorkalk umgewandelt wird. Wäre also der „umhüllte“ Körper wirklich Kalkhydrat, so würde meiner Ansicht nach die Chlorirung anstandslos vor sich gehen. Dass dies nicht geschieht, ist eben ein Beweis für das Nichtvorhandensein von freiem Kalkhydrat. Auch Stahl- schmidt wies darauf hin, dass abgesehen von der feinpulverigen und weichen Beschaffenheit des frischen Chlorkalks, es völlig unbegreiflich ist, warum beim Zerreiben des Chlorkalks und der darauf folgenden weiteren Behandlung mit Chlor letzteres immer weniger und nur bis etwa 39 Proc. als wirksames aufgenommen wird, wie dies Goepner (siehe später) beobachtet hatte. — Übrigens führen Lunge und Schöpfi in ihren Arbeiten selbst an, dass die Versuche mit den Chlorkalkrückständen eine unlösliche Chlorverbindung vermuthen lassen, die bei der Bildung durch eine Nebenreaction entstanden ist und durch Wasser nur sehr langsam zersetzt werden kann, und bemerken dieselben auch schon in einer früheren Abhandlung: „Allerdings ist ein Umstand vorhanden, welcher dafür sprechen möchte, dass der überschüssige Kalk schon in der Formel des Chlorkalks Berücksichtigung finden sollte. Wenn man nämlich den besten stärksten Chlorkalk mit Wasser aureibt und verdünnt, so tritt der Rückstand nicht in der Form auf, welche man bei fertigem, unverändert gebliebenem Kalkhydrat erwarten sollte, sondern als ein

<sup>18)</sup> Salzer stellte durch Versuche fest, dass Chlorkalk mit Salmiak zusammengerieben kein freies Ammoniak entwickle, sondern erst, wenn er feucht geworden ist. Ich habe diese Angaben bestätigt gefunden; Kalkhydrat macht natürlich beim Zusammenreiben mit Salmiak Ammoniak frei, ebenso entwickelte sich dieses, wenn ich Chlorkalk mit etwas Kalkhydrat vermischte und dann Salmiak zusetzte. — Die Salzer'sche Beobachtung erklärt sich sehr einfach, wie aus Späterem hervorgeht, indem bei Zusatz von Wasser [zum Chlorkalk freies Kalkhydrat entsteht.

<sup>19)</sup> Chemiker-Ztg. 1898, 7.

flockiger sehr voluminöser Niederschlag, als ob es eben aus einer Verbindung abge- schiedenes Kalkhydrat wäre. Es ist bis jetzt nicht gelungen, eine Erklärung jenes Verhaltens zu finden.“

Kraut<sup>20)</sup> spricht seine Ansicht über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks am Schlusse seiner Abhandlungen wie folgt aus: „Ich bezeichne den Chlorkalk als durch Einwirkung von 4 At. Chlor auf 3 Mol. Kalkhydrat ohne Austritt eines anderen Körpers erzeugtes Product und halte dasselbe für ein Product von gleichen Moleculen Chlorcalcium und unterchlorigsurem Kalk. Das dritte Mol. Kalk ist mit einem dieser Salze zu einem basischen Salze verbunden, und in dieser Bildung des basischen Salzes liegt der Grund, weshalb nicht 6 sondern nur 4 At. Chlor auf 3 Mol. Kalkhydrat wirken. Die 3 Mol. Wasser gehören zum Chlorkalk, können aber vielleicht ohne Zerstörung der bleichenden Verbindung theilweise entfernt werden. Bei mehr Wasser beginnt eine Zersetzung des basischen Salzes in Kalkhydrat und Chlorcalcium oder unterchlorigsuren Kalk, das abge- schiedene Kalkhydrat wird fähig wieder Chlor aufzunehmen, bis endlich bei genügendem Wassergehalte dieselben Verhältnisse wie in wässriger Lösung stattfinden.“ Im Verlaufe der Arbeit wird es ersichtlich sein, inwieweit diese Ansicht von Kraut den thatsächlichen Verhältnissen entspricht und in welcher Hinsicht dieselbe unrichtig bez. zur Erklärung der Thatsache ungenügend ist.

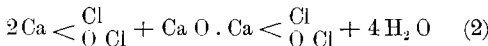
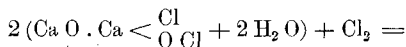
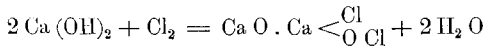
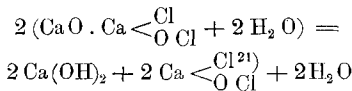
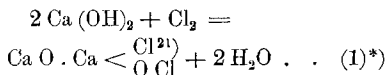
Bei der Aufstellung meiner Theorie der Bildung des Chlorkalks und seiner Zusammensetzung, zu deren experimentellen Prüfung ich diese Untersuchung anstellte, ging ich von folgenden zwei Voraussetzungen aus:

1. Durch die obigen Überlegungen von der Unrichtigkeit der Bolley-Wolters'schen Umhüllungstheorie überzeugt, kam ich zu dem Schlusse, dass das bei der Analyse eines jeden Chlorkalks gefundene Kalkhydrat nicht als solches, sondern in Form einer durch Wasser unter gewissen Umständen zersetz- baren Verbindung im Chlorkalk enthalten ist.

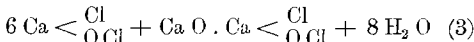
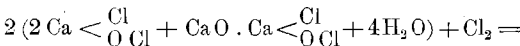
2. Bei Durchsicht der Litteratur über den Chlorkalk fand ich, dass, wiewohl bei den verschiedenen Untersuchungen der in Verwendung kommende Chlorkalk eine sehr verschiedene Zusammensetzung hatte und der Gehalt an bleichendem Chlor zwischen sehr weiten Grenzen schwankt, trotzdem der Gehalt an bleichendem Chlor bei Berücksichtigung der Verunreinigungen des Productes in ganz bestimmter Weise variirt.

<sup>20)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1882, Bd. 214, 354; 1883, Bd. 221, 108.

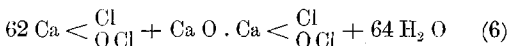
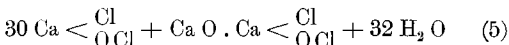
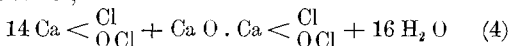
Von diesen beiden Voraussetzungen ausgehend, folgerte ich, dass der Process der Chlorkalkbildung kein einheitlicher, durch eine Reaktionsgleichung ausdrückbarer Vorgang ist, sondern, dass ein bei dem Process entstehendes, intermediäres Product, unter gewissen Umständen einer neuen Partie Chlor ausgesetzt, wieder in Reaction tritt, dadurch der Chlorgehalt gesteigert wird und sich eine neue Partie des intermediären Productes bildet, die kleiner ist als die ursprüngliche, und dieser Vorgang sich in der Theorie beliebig weit fortsetzen lässt, in Wirklichkeit aber nur bis zu einer gewissen Grenze durchgeführt werden kann. Darauf basirte ich das Princip meiner Theorie der Chlorkalkbildung, welche ich, nur gestützt auf die experimentellen Ergebnisse anderer Arbeiten, seinerzeit aufstellte, und die ich durch folgende Gleichungen ausdrückte:



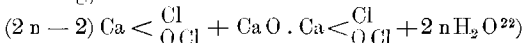
In Fortsetzung dieses Processes ergibt sich dann die Gleichung:



und entstehen weiters Chlorkalke von der Formel,



allgemein ein Chlorkalk von der Zusammensetzung,



<sup>21)</sup> Ich bediene mich hier wie im ganzen Verlaufe der Arbeit für die in den Molecülcomplexen enthaltene „bleichende“ Chlorverbindung als solche, in vorläufiger Ermangelung einer besseren, der von Odling zuerst aufgestellten Formel  $\text{Ca} < \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{O} \text{Cl} \end{matrix}$ , wiewohl ich dieselbe in dieser Form aus den am Schlusse der Arbeit angegebenen Gründen für ungenügend erachte.

<sup>\*</sup>) Wie schon erwähnt, treten auch nach der von R. Fresenius aufgestellten Bildungsgleichung 2 Mol. Kalkhydrat mit 1 Mol. Chlor in Reaction.

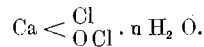
<sup>22)</sup> Den naheliegenden Gedanken, die Richtig-

wobei

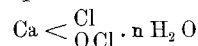
$$n = 1, 2, 2^2, 2^3 \text{ u. s. w.}$$

Nach diesen Bildungsgleichungen entstehen Chlorkalktypen mit 32,39, 41,81, 45,60 u. s. w. Proc. bleichendem oder activem Chlor. In meiner früheren Mittheilung machte ich die Angabe, dass die Reihe in Wirklichkeit mit der Formel (3) abschliesst. Als mögliche Ursache hierfür führte ich an, dass die bei der Bildung des Chlorkalks von der Formel (3) freigewordene Wassermenge selbst bei 4 Proc. betragendem Überschuss an Wasser im Kalkhydrate nicht mehr ausreicht, um das intermediäre Product in seine Bestandtheile zu zerlegen, also wieder die Grundlage für eine weitere Chloraufnahme zu schaffen.

Letzteren Umstand erklärte ich durch eine Umhüllung des nun in geringer Menge vorhandenen, intermediären Productes durch die bereits gebildete Verbindung

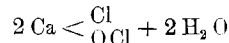
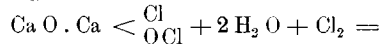


Es ist aber nicht wie Bolley-Wolters und Lunge annehmen, das Chlor, welches in Folge dieser Umhüllung auf die intermediäre Verbindung (in ihrem Falle das Kalkhydrat) nicht mehr einwirken kann, sondern das Wasser. Dieses zur Zersetzung der intermediären Verbindung nothwendige Wasser kann dieselbe nur aus dem sie unmittelbar umgebenden Theile des Körpers



bekommen, während die entfernteren Schichten desselben das überschüssige Wasser nicht abgeben, sondern es in Folge Hygroskopicität<sup>\*)</sup> festhalten. Da im Chlorkalk (3) die

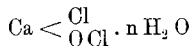
keit der Gleichung (1) vorausgesetzt, als zweite Gleichung einfach



anzunehmen, was dann der von Odling angenommenen Bildung, nur in 2 Phasen zerlegt, entsprechen würde, woraus sich dann bei der Annahme, dass die zweite Phase verschieden unvollständig vor sich geht, der wechselnde Chlorgehalt einerseits, wie die Folgerungen aus dem Vorhandensein der intermediären Verbindung andererseits erklären liessen, wies ich bald von der Hand, da damit der Thatsache des in bestimmter Weise variirenden Chlorgehaltes nicht Rechnung getragen würde, übrigens nicht einzusehen wäre, warum in der zweiten Phase das Chlor das noch vorhandene Kalkhydrat im Gegensatze zu der Gleichung (1) glatt in die Verbindung  $\text{Ca} < \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{O} \text{Cl} \end{matrix}$  verwandeln sollte.

<sup>\*)</sup> Nach Richters und Juncker absorbirten 5 g frisch bereiteter, über Schwefelsäure getrockneter Chlorkalk unter einer Glasglocke, in der die Luft durch eine kleine Schale mit Wasser stets feucht gehalten wurde, in 48 Stunden 20,14 Proc. Wasser.

Verbindung



das Fünffache der intermediären Verbindung beträgt, kann trotz des 4 Proc. betragenden Überschusses an Wasser im ursprünglichen Kalkhydrat eine weitere Chloraufnahme und die Bildung des Chlorkalks (4) nicht eintreten. — Wie aus der Arbeit zu ersehen sein wird, ist aber bei bedeutend grösserem Gehalte an überschüssigem Wasser die Bildung des Chlorkalks (4) und auch noch weiterer Glieder der Reihe möglich, wiewohl dies nach verschiedenen Litteraturangaben als zweifelhaft hingestellt werden musste.

Die folgende kleine Tabelle schicke ich zur besseren Übersichtlichkeit der in der Untersuchung gewonnenen Resultate voraus. Sie giebt die berechneten, den aufgestellten Formeln entsprechenden Werthe für die Zusammensetzung der verschiedenen Chlorkalktypen an.

Tabelle I<sup>23)</sup>.

Chlorkalk- type	Bleib. Cl	Gesammt- Ca O	Gesammt- H <sub>2</sub> O	Vom Chlor nicht ange- griffener Kalk, berechnet als	
				Ca O	Ca (OH) <sub>2</sub>
(1)	32,39	51,15	16,47	25,58	33,81
(2)	41,81	44,03	14,17	11,00	14,55
(3)	45,60	41,16	13,24	5,15	6,80
(4)	47,32	39,87	12,82	2,49	3,29
(5)	48,13	39,24	12,63	1,23	1,62
(6)	48,74	39,11	12,15	0,61	0,81

Die Ausgangsmaterialien und die angewendeten Methoden zur Analyse des Chlorkalks.

Das zur Herstellung der verschiedenen Chlorkalk-Typen verwendete Kalkhydrat suchte ich mir durch Brennen von Marmor in einem Seger-Schmelzofen herzustellen. Trotz mehrfacher Versuche gelang es mir aber nicht, ein Product zu erhalten ohne grössere Mengen von kohlensaurem Kalk. Da ich auch im Handel chemisch reinen Ätzkalk, wie ich ihn gerne verwendet hätte, nicht erhalten konnte und die Herstellung eines solchen in grösserer Menge mit zuviel Zeitaufwand verbunden gewesen wäre, so verwendete ich als Ausgangsproduct ein Kalkhydrat, welches in der Ersten österr. Soda-Fabrik in Hruschau zur Herstellung von Chlorkalk verwendet wird, und das mir Herr Director C. Opl in freundlicher Weise zukommen liess. Dasselbe enthielt bei 3 Proc. Ca CO<sub>3</sub>; die sonstigen Verunreinigungen (SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO) betragen 1,1 Proc., der Gesamtglühverlust

<sup>23)</sup> Die Berechnung erfolgte mit Zugrundelegung der Atomgewichte bezogen auf O = 16.

27 Proc. Die genaue Kenntniss der Zusammensetzung des Kalkhydrats ist zur Beurtheilung der daraus dargestellten Chlorkalk-Typen ohne Belang, da sowohl der Gehalt an Wasser, wie auch der Gehalt an kohlensaurem Kalke in den Endproducten variiren, was durch die Art der Darstellung bedingt ist; übrigens ist der Berechnungsmodus ein solcher, dass die Verunreinigungen des Kalkhydrats resp. des erhaltenen Productes, worunter ich also Ca CO<sub>3</sub>, Si O<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, sowie event. den an die angegebenen Oxyde gebundenen Kalk, ferner die Wassermenge, welche über die zur Bildung des Kalkmonohydrats nothwendige vorhanden ist (event. auch das gebildete Ca Cl<sub>2</sub> u. Ca (Cl O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) verstehe, nur in ihrer Summe in Betracht kommen. Diese wurde in jedem Falle durch Rechnung bestimmt, in den meisten Fällen aber auch die wesentlichen Verunreinigungen des Chlorkalks direct ermittelt.

Das zur Chlorirung erforderliche Chlor wurde aus Braunstein und Salzsäure in einem zu diesem Zwecke eigens hergestellten Apparate dargestellt, da es mir nicht möglich war, dasselbe auf elektrolytischem Wege (also in reinem Zustande) zu gewinnen. Der verwendete Braunstein wurde andauernd mit verdünnter Salpetersäure in grobkörnigem oder gepulvertem Zustande in der Kochhitze behandelt, um vorhandene Carbonate möglichst vollständig wegzuschaffen, und der so gereinigte Braunstein dann säurefrei ausgewaschen. Trotz dieser Reinigung des Ausgangsproductes war das erhaltene Chlor immer mehr oder weniger kohlensäurehaltig, je nachdem der Braunstein gekörnt oder pulverförmig der Reinigung unterzogen wurde; zum geringen Theile mochte dies auch daher rühren, dass die einzelnen Theile des Chlor-Darstellungs-Apparates durch Schlauchstücke (Glas an Glas) verbunden waren, und dass diese nach längerer Zeit vom Chlor angegriffen wurden. Um das Chlor von mitgerissener Salzsäure zu befreien, wurde dasselbe Anfangs erst durch einen Thurm geleitet, welcher zur Hälfte mit gereinigtem Braunstein, zur anderen Hälfte mit Bimsstein, der mit Kupfersulfat imprägnirt war, gefüllt war, hierauf in eine mit Wasser beschickte Waschflasche. In letztere wurde später nach dem Vorschlage von Hampe<sup>24)</sup> eine concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat gegeben. Das von Salzsäure befreite Chlor wurde nun zur Trocknung durch einen mit Chlorealcium beschickten Thurm und danach durch eine mit conc. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche geleitet. Durch den langen Weg, welchen das Chlor

<sup>24)</sup> Chemiker-Ztg. 1890, Bd. 14, 1777.

bei der Reinigung zurücklegte, wurde dasselbe auch, da die Entwicklung desselben bei höherer Temperatur stattfand, auf Zimmertemperatur abgekühlt. Das Chlorentwicklungsgefäß, ein  $1\frac{1}{2}$  l fassender Kolben, hatte einen zweifach gebogenen Trichteraufsatz, der mit Wasser gefüllt als Sicherheitsventil diente, und konnte der Gasstrom durch entsprechende Wärmezufuhr regulirt werden.

Die Chlorirung selbst wurde in meist dünnwandigen Erlenmeyer-Kolben von verschiedener Grösse, welche durch einen zweifach durchbohrten Pfropf verschlossen waren, vorgenommen. Das Chlor trat durch ein etwas oberhalb der Kalkschicht mündendes Rohr ein und entwich der Überschuss desselben durch ein zweites Rohr, welches in den Abzug führte. Bei der Chlorirung wurde in der Regel so verfahren, dass die Gewichtszunahme des Kolbeninhalts bei derselben von Zeit zu Zeit ermittelt wurde, wodurch einerseits das Ende der Reaction, andererseits die beiläufige Menge des aufgenommenen Chlors festgestellt wurde.

In Folgendem gebe ich eine kurze Angabe der zur Untersuchung der erhaltenen Producte angewendeten analytischen Methoden. Das „bleichende“ Chlor wurde wie üblich in der feinzerriebenen, aufgeschlemmten Probe ermittelt nach der Methode von Penot-Mohr<sup>25)</sup>. Dieselbe ist rasch ausführbar und giebt sichere Resultate, wenn man von vornherein einen genügenden Überschuss von der arsenigen Säure zufließen lässt. Im entgegengesetzten Falle, wenn man also Anfangs eine zu geringe Menge der arsenigen Säure zufließen gelassen hatte und nachdem man sich hiervon nach Zufügung von Stärke und Jod-Lösung überzeugt, wird die Bestimmung bei nun nochmaliger Zufügung von arseniger Säure und Rücktitration mit Jod nach einigen von mir ausgeführten Versuchen unrichtig, da das zugefügte Jod bei Anwesenheit von Hypochlorit Oxydation erfährt und das wahrscheinlich gebildete jodsaure Salz in der alkalischen Lösung nicht in Reaction tritt.

Die Bestimmung des Chloridchlors, von dem in geringer Menge manchmal vorhandenen Chlorcalcium herstammend, erfolgte indirect durch Titration mittelst  $\frac{1}{10}$  N.-AgNO<sub>3</sub> in der Lösung, welche vorerst mit der zur Zerstörung des Hypochlorits nothwendigen Menge  $\frac{1}{10}$  N.-As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versetzt worden war, wie dies Lunge<sup>26)</sup> in Vorschlag gebracht hatte. Das Chlorat-Chlor wurde nur in seltenen Fällen bestimmt, da die Ermittlung des-

selben im Allgemeinen unwesentlich ist, und auch eine einfache, einwandfreie Methode zur Bestimmung sehr geringer Mengen Chlorat neben Hypochlorit nicht bekannt war. War die Menge des Chlorats eine voraussichtlich bedeutendere, wie in auf verschiedene Weise zersetzten Chlorkalken, so bestimmte ich dasselbe nach dem von mir angegebenen<sup>27)</sup> Verfahren auf indirectem Wege mit genügender Genauigkeit und Raschheit. Nach dieser Methode wird die Summe des Hypochlorit- und Chlorat-Chlors ermittelt, indem 25 ccm oder 50 ccm der Lösung mit einer genügenden Menge einer 10 proc. Kaliumbromidlösung und mit dem doppelten Volumen (50 ccm resp. 100 ccm) an concentrirter Salzsäure in eine mit einem eingeschliffenen Aufsätze versehene Flasche gebracht, nach einstündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur durch den Tropftrichter des Aufsatzes 300 bis 500 ccm Wasser zufließen gelassen, während das mit der Luft entweichende Brom in einem kleinen, mit Jodkaliumlösung beschickten, angeschmolzenen Absorptionsgefäße zurückgehalten wird. Hiernach werden 20 ccm 5 proc. Jodkaliumlösung durch den Tropftrichter zugesetzt, der Inhalt des Absorptionsgefäßes in die Flasche gedrückt, der Aufsatz durch einen Glasstöpsel ersetzt und das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  N.-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titrirt. Das Chlorat-Chlor ergiebt sich nach Abzug des früher ermittelten Hypochlorit-Chlors.

Der in der trüben Chlorkalklösung vorhandene freie Kalk und kohlen saure Kalk wurde nach der Methode von Blattner<sup>28)</sup> bestimmt. Bei sehr geringem Gehalt an freiem Kalke wurde statt N.-Salzsäure  $\frac{1}{10}$  N.-Salzsäure verwendet. Die Bestimmung der Summe von freiem Kalk und kohlen saurem Kalk, welche nach dieser Methode nach der Zerstörung des Hypochlorits mit Ammoniak alkalimetrisch erfolgt, ist bei Anwesenheit von selbst relativ geringen Mengen von Chlorat nach meinen Erfahrungen ungenau, da das Chlorat in der Kochhitze durch die Salzsäure theilweise zersetzt und dadurch ein Verbrauch an letzterer bedingt wird.

Was die Titer-Stellung der verwendeten Maassflüssigkeiten anbelangt, so wurde die  $\frac{1}{10}$  N.-arsenige Säure aus reinem As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hergestellt, und der berechnete Titer durch Stellung auf eine  $\frac{1}{10}$  N.-Jodlösung controlirt, welche wieder auf die bei der Chlorat-Bestimmung in Verwendung kommende  $\frac{1}{10}$  N.-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung, diese letztere sowohl auf KJO<sub>3</sub> als auf K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gestellt wurde. Der Gehalt an Ag in der  $\frac{1}{10}$  N.-Ag NO<sub>3</sub>-Lösung wurde gewichts-

<sup>25)</sup> Mohr, Titrimethoden, S. 321.

<sup>26)</sup> Sodaindustrie, 2. Aufl., Bd. 3, S. 384.

<sup>27)</sup> H. Ditz und H. Knöpfelmacher, Ztschr. f. angew. Chem. 1899, 1195, 1217.

<sup>28)</sup> Bull. soc. chim. du Nord 1891, 1, 116.

analytisch ermittelt und erfolgte die Controle durch Stellung der Lösung auf eine  $\frac{1}{40}$ N.-HCl von bekanntem Titer<sup>\*)</sup>.

#### Herstellung und Untersuchung der verschiedenen Chlorkalk-Typen.

Aus Litteraturangaben ist bekannt<sup>29)</sup>, dass die Chlorkalkbildung durch die Temperatur in dem Sinne beeinflusst wird, dass bei niedriger Temperatur die Aufnahme von Chlor eine langsamere ist und in geringerem Maasse stattfindet. Ich ging also von der Ansicht aus, dass der Chlorkalk von der Formel (1) mit 32,39 Proc. Cl schon bei niedriger Temperatur entsteht und dass die Zersetzung der intermediären Verbindung und die vollständige oder theilweise Umwandlung in den Chlorkalk (2) durch richtige Abführung der bei der Bildung von (1) sich entwickelnden Wärme hintangehalten werden kann, da meiner Vorstellung nach die Zersetzung der intermediären Verbindung an eine bestimmte, die Reaction einleitende Anfangstemperatur geknüpft ist<sup>30)</sup>. Von dieser Annahme ausgehend wurden nun die folgenden Versuche angestellt.

20 g des oben erwähnten Kalkhydrats wurden bei 0° in der Weise chlorirt, dass der das Kalkhydrat enthaltende Kolben aus Schnee umgeben war. Schon nach einstündiger Chlorirung betrug das Gewicht des Productes 31 g, enthielt dasselbe also ca. 35,5 Proc. Cl, ohne Berücksichtigung der im Kalke vorhandenen Verunreinigungen. Der Chlorkalk haftet zum Unterschied vom Kalkhydrat fest an den Wandungen des Gefässes, so dass man das Gefäss umdrehen kann, ohne dass der Inhalt sich löst. Diese auf Vermehrung des Feuchtigkeitsgrades hinweisende Erscheinung steht mit einer anderen im Zusammenhang, welche sich darin kund giebt, dass auf der Wandung des Kolbens kleine Wassertröpfchen auftreten. Neben diesen traten aber bei diesem Versuche in grosser Zahl büschelförmige, strahlige Krystalle auf, welche einen Theil der Glaswandung oberhalb des chlorirten Productes bedeckten. Die Krystalle hielten sich nach der Chlorirung im verschlossenen Kolben

\*) Die einzelnen analytischen Bestimmungen bei der Untersuchung der dargestellten Producte wurden im ganzen Verlaufe der Arbeit durchwegs mindestens zweimal ausgeführt; wo dies erforderlich war, wurde eine dritte Bestimmung vorgenommen.

<sup>29)</sup> Schäppi, Dissertation S. 16.

<sup>30)</sup> Die im Allgemeinen bei der Chlorkalkbildung in Betracht kommenden Wärmeverhältnisse sind meines Wissens nicht genauer untersucht. (Vergleiche auch F. Fischer, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888 S. 550.) Nach Bestimmungen von F. Hurter (Dingl. Polyt. Journ. 1877, Bd. 224, 431) beträgt die bei der Bildung von 36 proc. Chlorkalk frei werdende Wärme 195 C. für eine Gewichtseinheit Chlorkalk.

mehrere Tage unverändert; als dieser zer schlagen und die Krystalle von den Glaswandungen zwecks näherer Untersuchung abgelöst wurden, zerflossen sie schon nach wenigen Augenblicken, so dass es mir nicht möglich war, dieselben zu charakterisiren. Der Bildungsweise nach bin ich aber der Ansicht, dass diese Krystalle, welche auch bei späteren Chlorirungen noch einige Male auftraten, möglicherweise krystallisiertes Hypochlorit waren<sup>31)</sup>, welche aus der Lösung des Hypochlorits in dem bei der Chlorirung frei werdenden Wasser bei der niedrigen Temperatur auskrystallisirten.

Das Freiwerden von Wasser, ein strittiger und bisher nicht erklärter Umstand bei der Chlorkalkbildung, veranlasste mich, um zu sehen, ob das condensirte Wasser vielleicht nur bei Vorhandensein von Feuchtigkeit im Kalkhydrate auftrete, ein Kalkhydrat der Chlorirung auszusetzen, welches durch 18 Tage über conc. Schwefelsäure getrocknet worden war. Die Chlorirung wurde diesmal in einem dünnwandigen Kolben bei 0° ausgeführt, da bei dem ersten Versuche durch den dickwandigen Kolben die Wärme nicht genügend abgeleitet worden war und dadurch die theilweise Zersetzung der intermediären Verbindung stattgefunden hatte. Auch hier traten bei der Chlorirung Wassertropfen auf und enthielt bei zweistündiger Chlorirung das aufgenommene Product 27 Proc. bleich. Chlor; die Chloraufnahme war hier eine langsamere. Das auch hier beobachtete Auftreten von Wasser weist wohl darauf hin, dass bei dem Prozesse der Chlorkalkbildung Wasser frei wird. Schon Fricke, Tschigianjanz und Reimer hatten das Freiwerden von Wasser in geringer Menge bei der Chlorkalkbildung beobachtet, ohne eine nähere Erklärung hierfür zu geben, ebenso Lunge, Stahl Schmidt u. A. Nach einer brieflichen Mittheilung, die ich von dem inzwischen verstorbenen Chef-Chemiker der United Alkali Co., Dr. F. Hurter, erhielt, spielt dieses Freiwerden von Wasser bei der Chlorkalkbildung auch in der Technik eine Rolle, indem speciell die vollkommen inerten Gase, welche aus dem Deacon kommend, die Chlorkalkkammer durchstreichen, das bei der Bildung des Chlorkalks freiwerdende Wasser theilweise mitreissen. Der hierdurch bedingte Wasserverlust steht meiner Ansicht nach mit der Thatsache im Zusammenhang, dass in der Regel im Grossbetriebe nur ein ca. 39 bis 40 proc. Chlorkalk als stärkstes Product erhalten wird, selbst wenn die später angeführte Bedingung zur Erzielung eines höher-

<sup>31)</sup> Kingzett, Chem. News, 31, 113; 32, 21.



grädigen Chlorkalks, nämlich der genügende Wasserüberschuss im Kalkhydrat, von vornherein erfüllt ist<sup>32)</sup>. Die theoretische Erklärung für das bei der Bildung des Chlorkalks freiwerdende Wasser bringe ich bei der Besprechung des Wassergehaltes desselben im Allgemeinen.

Bei einem dritten Versuche, welcher mit dem ursprünglichen Kalkhydrat unter denselben Versuchsbedingungen wie der erste Versuch, nur in einem dünnwandigen Kolben, ausgeführt wurde, wurden ca. 35 Proc. Cl aufgenommen bis zur vollständigen Sättigung, woraus zu entnehmen war, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen eine theilweise Bildung des Chlorkalks mit höherem Chlorgehalte stattfand. Bei einem nächsten Versuche wurde nun die Temperatur ausserhalb des Kolbens bei  $-5$  bis  $-10^{\circ}$  C. gehalten; es traten wieder die früher erwähnten Krystallnadeln auf, wenn auch in geringerem Maasse. Das nach 3 Stunden erhaltene Product wies bei der Untersuchung 30,9 Proc. actives Cl auf. Doch fand, als ein Theil dieses Chlorkalks bei derselben Temperatur der weiteren Chlorirung unterworfen wurde, noch eine geringe Chloraufnahme statt. Die niedrige Temperatur wurde durch Schnee oder Eis und Salzsäure oder durch Zusatz von Kochsalz erreicht. Die Temperatur wurde bei einem weiteren Versuche in dem den Kolben umgebenden Medium zu Beginn der Chlorirung bei  $-20^{\circ}$  C. gehalten und schwankte während derselben zwischen  $-5$  und  $-15^{\circ}$ . Nach dreistündiger Chlorirung wurde kein Chlor mehr aufgenommen und enthielt das chlorirte Product ca. 30 Proc. Chlor; der Kolben wurde mit dem darin noch befindlichen Chlor über Nacht verschlossen stehen gelassen. Dasselbe war am nächsten Tage vollständig absorbiert und nahm der Chlorkalk bei  $-10$  bis  $-15^{\circ}$  C. bei weiterer, einstündiger Chlorirung noch ca. 2 Proc. Chlor auf; das Product wurde dann einige Zeit im verschlossenen Kolben in der Chloratmosphäre stehen gelassen, das Chlor hierauf abgeblasen, der erhaltene Chlorkalk gut verrieben und der Analyse unterworfen. Dieselbe ergab einen Gehalt von 31,88 Proc. bleich. Cl und 19,50 Proc. CaO, welches nicht

<sup>32)</sup> Voraussetzung ist natürlich, dass nicht ein niedrigprocentiger Chlorkalk schon aus anderen Ursachen entsteht, wie z. B. durch einen grösseren Gehalt an Kohlensäure in dem erzeugten Chlorgas. — Auch ein neueres Patent (Amerik. Pat. No. 610265 v. 6. IX. 1898 von der United Alkali Co.) beschäftigt sich mit der obenerwähnten Thatsache, indem beim Durchleiten des Chlors durch mehrere Chlorkalkkammern das Chlor vor dem Eintritt in die zweite Kammer von dem mitgerissenen Wasser durch Kühlung einerseits, mittels conc. Schwefelsäure andererseits befreit wird.

chlorirt worden war und das ich im ganzen Verlaufe der Arbeit, da es in der trüben Lösung des Chlorkalks als freie Base vorhanden ist, als „freies“ CaO\*) bezeichne, zum Unterschiede von dem chlorirten Kalkhydrat, welches ich als gebundenes CaO berechne und anführe und welches als

$$\text{Ca} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OCl} \end{array} \cdot n\text{H}_2\text{O} \text{ bez. } \text{CaO} \cdot \text{Ca} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OCl} \end{array} \cdot n\text{H}_2\text{O}$$

vorhanden ist. Berechne ich aus dem gefundenen Gehalte an bleich. Cl von 31,88 Proc. das gebundene CaO, so ergibt sich dasselbe zu 25,18 Proc. Die Summe von dem gebundenen und „freiem“ CaO beträgt somit 44,68 Proc., die derselben entsprechende Wassermenge, welche ursprünglich das Kalkmonohydrat gebildet, 14,37 Proc.\*). Somit ergibt sich die Summe aus Gesamt-CaO\*\*) (womit ich gebundenes + „freiem“ CaO bezeichne) bleich. Cl und H<sub>2</sub>O zu 90,93 Proc. und enthält der Rest auf 100 die Verunreinigungen incl. dem schon im Kalkhydrate über dem zur Bildung des Monohydrats notwendigen, überschüssigen Wasser. Beziehe ich nun die durch die Analyse und Berechnung erhaltenen Resultate auf die Menge „reinen Chlorkalk“, der in dem erhaltenen Producte enthalten ist, so erhalte ich nach folgender Proportion die in dem erzeugten Chlorkalk theoretisch vorhandene Menge an bleich. Chlor in Procenten:

$$31,88 : x = 90,93 : 100,$$

woraus

$$x = 35,0 \text{ Proc. Cl.}$$

Ähnlich berechnet sich das freie CaO zu 21,4 Proc.

Diesen gewiss einwandfreien und meiner Ansicht nach einzig richtigen Berechnungsmodus führe ich in der ganzen Arbeit durch. Nur auf diese Weise ist man im Stande, Resultate zu erhalten, die mit den durch theoretische Anschauungen verlangten in Ver-

\*) Ich will, um jede Unklarheit zu vermeiden, bemerken, dass, wie dies ja aus der Arbeit zu ersehen ist, dieses sogenannte „freie“ CaO im festen Chlorkalk nicht als solches, sondern in der Verbindung  $\text{CaO} \cdot \text{Ca} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OCl} \end{array} \cdot \text{H}_2\text{O}$  vorhanden ist und erst bei der Zersetzung des Chlorkalks durch den Einfluss des Wassers Kalkhydrat abgeschieden wird.

\*\*) Sowohl im Ausgangs- als auch im Endproducte entspricht 1 Mol. CaO 1 Mol. H<sub>2</sub>O. Schon um durchaus vergleichbare Zahlen zu erhalten, sehe ich bei der Berechnung der Zusammensetzung der höher chlorirten Chlorkalktypen von dem bei der Bildung derselben notwendigen Wasserüberschusse ab und ziehe nur jene Quantität Wasser in Betracht, welches bei der Bildung des Chlorkalks in Reaction tritt. Selbstredend ist da auch jenes Wasser inbegriffen, welches bei der Bildung des Chlorkalks frei wird.

\*\*) Das in den Verunreinigungen wie CaCO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub> etc. enthaltene CaO ist da natürlich nicht inbegriffen.

gleich gezogen werden können. Die Nichtanwendung dieser Berechnungsart ist, wie schon erwähnt, der principielle Fehler aller bisherigen Theorien und Hypothesen über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks, denen eine experimentelle Grundlage gegeben worden war.

Das bei dem letzten Versuche erhaltene Product enthielt also gegenüber der Theorie zu viel Chlor und naturgemäss zu wenig „freies“ Kalk. Der zu hohe Chlorgehalt, der auf die theilweise Bildung von Chlorkalk (2) hinweist, hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass das zuerst bis zur vollständigen Sättigung gechlorte Product in der Chloratmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen blieb und dann weiter chlorirt wurde. In dieser Zeit dürfte eine, wenn auch geringe Dissociation der intermediären Verbindung erfolgt sein und weitere Chloraufnahme verursacht haben.

Ein nächster Versuch bei einer Anfangstemperatur der Kältemischung von  $-15^{\circ}\text{C}$ . ergab auch ein zu hoch gechlortes Product (30,47 Proc. bleich. Cl und 20,4 Proc. freies CaO), und stieg dabei die Temperatur der Kältemischung bis  $+1^{\circ}\text{C}$ . Letzterer Umstand, bedingt durch die bei rascher Chloraufnahme und Absorption in zu grossem Maasse zugeführte und entwickelte Wärme, veranlasste mich zu dem folgenden Versuche. Bei diesem wurde die Chlorirung in einem 1 l fassenden Erlenmeyer-Kolben vorgenommen, der durch einen dreifach durchbohrten Korkpfropf verschlossen war. Durch die mittlere Bohrung reichte ein Thermometer bis in die Kalkschicht, so dass neben der ausserhalb des Kolbens herrschenden Temperatur auch die wechselnde Temperatur des gechlorten Productes beobachtet werden konnte. Stieg die Temperatur im Innern des Gefässes um ein Bedeutendes, so wurde der Chlorstrom verlangsamt. Zu Beginn der Chlorentwicklung zeigte das äussere Thermometer  $-20^{\circ}\text{C}$ ., das innere  $-8^{\circ}\text{C}$ .; das Kalkhydrat hatte also im Verlaufe von  $\frac{1}{4}$  Stunde, während welcher es vor Beginn der Chloreinleitung in der Kältemischung sich befand, noch nicht die Temperatur der letzteren angenommen. Kurze Zeit nach Beginn der Chlorentwicklung stieg die Temperatur im Innern auf  $+15^{\circ}\text{C}$ . und war nach  $\frac{1}{4}$  Stunde wieder auf  $+10^{\circ}\text{C}$ . gesunken, während die Temperatur der Kältemischung  $-15^{\circ}\text{C}$ . betrug. Nach Verlauf einer weiteren halben Stunde zeigte das äussere Thermometer  $-10^{\circ}\text{C}$ ., das innere  $+3^{\circ}\text{C}$ ., nach Ablauf der folgenden halben Stunde das äussere  $-8^{\circ}\text{C}$ ., das innere  $-5^{\circ}\text{C}$ . und schwankte nun aussen zwischen  $-8^{\circ}$  und

$-13^{\circ}\text{C}$ ., im Innern zwischen  $-5^{\circ}$  und  $-10^{\circ}\text{C}$ . Nach  $2\frac{1}{4}$  Stunden war durch Wägung die Aufnahme von ca.  $19\frac{1}{2}$  Proc. Cl constatarbar. Die Chloreinleitung wurde dann noch durch 3 Stunden fortgesetzt und nach der vollständigen Sättigung das den Kolben noch füllende Chlor abgelassen und das erhaltene Product nach dem Verreiben der Analyse unterworfen. Dasselbe enthielt 29,19 Proc. bleich. Cl und 22,81 Proc. „freies“ CaO. Aus ersterem berechnet sich das gebundene CaO zu 23,05 Proc.; es beträgt das Gesamt-CaO demgemäss 45,86 Proc., die diesem entsprechende Wassermenge 14,76 Proc. Der Gehalt an Gesamtwasser wurde durch Erhitzen im Rohre im trockenen Luftstrom bis zur Rothgluth und Auffangen des entweichenden Wassers im CaCl<sub>2</sub>-Rohr ermittelt und zu 16,48 Proc. gefunden. Es betrug also der aus dem Kalkhydrate stammende Überschuss an Wasser  $16,48 - 14,76 = 1,72$  Proc. Die Menge des Chloratrchlors betrug 0,12 Proc. entsprechend 0,36 Proc. Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, die übrigen Verunreinigungen wurden hier nicht bestimmt. Das erhaltene Product enthält demnach:

29,19	Proc. bleich. Cl
22,81	„freies“ CaO
23,05	geb. CaO
14,76	H <sub>2</sub> O entsprechend dem Gesamt-CaO

demnach 89,81 Proc. an „reinem“ Chlorkalk.

Die durch Analyse erhaltenen Werthe auf diesen ungerechnet ergeben 32,50 Proc. bleich. Cl (theoret. 32,39 Proc.) und 25,39 Proc. „freies“ CaO (theoret. 25,58 Proc.).

Der vorliegende Chlorkalk entspricht also der nach Gleichung (1) entstehenden Chlorkalktype, und bezeichne ich denselben mit Chlorkalk (1).

Der Chlorkalk (1) kann also bei einer Temperatur des umgebenden Mediums von  $-10$  bis  $-20^{\circ}$  hergestellt werden; doch muss, falls man die Mehraufnahme von Chlor, also eine geringe Bildung von Chlorkalk (2) vermeiden will, die Temperatur sowohl innerhalb wie ausserhalb des zur Chlorirung dienenden Gefässes genau beobachtet werden, um durch eine zu rasche Zuführung von Chlor eine plötzliche, beträchtliche Temperatursteigerung zu verhüten.

Noch schwieriger als die Herstellung eines Chlorkalks von der Type (1) gestaltet sich die eines solchen, welcher der Formel (2) entspricht.

In Lunge und Schäppi's<sup>33)</sup> Untersuchungen über den Einfluss des Wassergehaltes auf die Darstellung des Chlorkalks finden sich folgende Zahlenangaben: Bei Ver-

<sup>33)</sup> Dissertation von Schäppi, S. 10.

suchen mit vollkommen trockenem Chlor enthielt das chlorirte Product bei einem

Wassergehalt des Kalkes	bleich. Chlor
21,6 Proc.	38,82 Proc.
24,0	40,71
26,0	40,89
27,8	43,13

Zieht man die Verunreinigungen des Kalkes in Rechnung, so entsprechen dem Hydratwasser des Kalkes ca. 22 Proc. Wasser. Während bei der Steigerung des Wassergehaltes im Kalkhydrate von 24 auf 26 Proc. der erhaltene Chlorkalk keine nennenswerthe Menge Chlor mehr absorbirte, stieg der Chlorgehalt in dem chlorirten Producte bei einem Kalkhydrate mit 27,8 Proc. H<sub>2</sub>O plötzlich um 2,24 Proc. Der Chlorkalk mit 43,13 Proc. bleich. Cl dürfte, die Verunreinigungen in Rechnung gezogen, dem Chlorkalk (3) beiläufig entsprechen, während der Chlorkalk mit 38,82 Proc. bleich. Cl in seiner Zusammensetzung sich dem Chlorkalk (2) nähern dürfte. Während also letzterer bei Abwesenheit von überschüssigem Wasser im Kalkhydrate entsteht, benöthigt der Chlorkalk (3) einen gewissen Überschuss an Wasser im verwendeten Kalkhydrat.

Ich verwendete dementsprechend ein vorher durch ca. 7 Wochen über Schwefelsäure getrocknetes Kalkhydrat zur Chlorirung und benutzte hierzu einen ca.  $\frac{1}{2}$  l fassenden Erlenmeyer-Kolben, in welchen der Kalk in einer Schichte von beiläufig 10 mm eingebracht wurde. Aus folgenden Angaben ist ersichtlich, dass die Chloraufnahme Anfangs eine sehr rasche ist, um später, wenn Chlor entsprechend dem Gehalte des Chlorkalks (1) aufgenommen ist, bedeutend langsamer zu werden<sup>34)</sup>.

Nach $\frac{3}{4}$ Stunden enthielt das chlorirte Product . . . .	ca. 30 Proc. Cl
- weiteren $\frac{1}{2}$ Stunden . . . .	- 32,1 - -
- - 1 - . . . .	- 33,7 - -
- - $\frac{1}{2}$ - . . . .	- 34,7 - -
- - $\frac{1}{2}$ - . . . .	- 35,3 - -
- - $\frac{1}{2}$ - (bei sehr starker Chlorentwicklung) -	- 37,1 - -
- - 3 - . . . .	- 37,8 - -
- - $\frac{1}{2}$ - . . . .	- 37,8 - -
- - $\frac{1}{2}$ - . . . .	- 37,8 - -

Das so mit Chlor vollständig gesättigte Product ergab bei der Analyse einen Gehalt an bleichendem Chlor von 37,85 Proc. Ein gleicher Versuch, mit dem ursprünglichen, nicht vorher über Schwefelsäure getrockneten Kalkhydrat ausgeführt, ergab einen Chlorkalk von 38,95 Proc. Cl. Ein mit demselben Kalkhydrat unter gleichen Umständen aus-

<sup>34)</sup> Auch Hurter (loco cit.) (ebenso Stahlschmidt) hatte die allgemeine Thatsache constatirt, dass das Chlorgas mit rasch abnehmender Geschwindigkeit absorbiert wird.

geführter Versuch ergab bei der Chlorirung bis zur vollständigen Sättigung ein Product mit 39,50 Proc. bleich. Cl; das „freie“ CaO wurde darin zu 8,05 Proc. bestimmt. Aus dem Chlorgehalte berechnet sich die Menge des gebundenen CaO zu 31,19 Proc., das dem Gesamt-CaO entsprechende Hydratwasser zu 12,62 Proc. Die Summe der den reinen Chlorkalk bildenden Bestandtheile beträgt hier 91,36 Proc. Auf diese umgerechnet ergeben sich die erhaltenen Analysenergebnisse zu 43,24 Proc. Cl und 8,81 Proc. „freies“ CaO, weichen also von den für einen Chlorkalk von der Formel (2) theoretisch geforderten (41,81 Proc. Cl, 11,00 Proc. „freies“ CaO) nicht unerheblich ab. Der dargestellte Chlorkalk besitzt also einen etwas grösseren Chlorgehalt als dies nach (2) der Fall sein sollte, was auf eine theilweise Bildung des Chlorkalks (3) hinweist, bedingt durch das vorhandene überschüssige Wasser im Kalkhydrate. In diesem Chlorkalk wurden von den Verunreinigungen noch bestimmt 4,67 Proc. CaCO<sub>3</sub> und 0,09 Proc. CaCl<sub>2</sub>. Nicht unerwähnt will ich lassen, dass bei diesem Versuche nach der Chlorirung der Erlenmeyer-Kolben, im verkorkten Zustand über Nacht stehen gelassen, barst, welche Erscheinung sich bei dem nächsten Versuche wiederholte.

Um eine theilweise Bildung des Chlorkalks (3) zu verhüten, wurde nun wieder ein über Schwefelsäure getrocknetes Kalkhydrat chlorirt und enthielt dasselbe nach vollständiger Sättigung 37,30 Proc. bleich. Cl, 12,13 Proc. „freies“ CaO. Das gebundene CaO berechnet sich zu 29,46 Proc., das dem Gesamt-CaO (41,59 Proc.) entsprechende H<sub>2</sub>O zu 13,38 Proc. Der „reine“ Chlorkalk beträgt demnach hier 92,27 Proc., die auf diesen bezogenen Werthe ergeben sich zu 40,4 Proc. bleich. Cl und 13,14 Proc. „freies“ CaO. Diesmal enthält der Chlorkalk zu wenig bleich. Cl und demgemäss zuviel „freies“ CaO gegenüber der Theorie. Die geringe Abweichung von den theoretischen Werthen ist hier darauf zurückzuführen, dass, wie schon früher erwähnt, das trockene Chlor einen Theil des freigewordenen Wassers wegführt und nur zum Theil an den kalten Stellen des Kolbens condensirt, so dass die intermediäre Verbindung unvollständig zersetzt und daher etwas weniger Chlor, als der Formel entsprechen würde, aufgenommen wird. Eine weitere Chloraufnahme erfolgt aber, wenn der so erhaltene Chlorkalk gut verrieben, nochmals dem Chlorstrom ausgesetzt wurde, bis das Gewicht constant wird<sup>35)</sup>.

<sup>35)</sup> Diese weitere Chloraufnahme nach dem Zerreiben eines gesättigten Chlorkalks hat schon Göp-

Der nunmehr erhaltene Chlorkalk enthielt 38,2 Proc. bleich. Cl und 8,05 Proc. „freies“ CaO; berechnet auf den vorhandenen reinen Chlorkalk im Betrage von 88,72 Proc., be-

trugen diese Werthe 43,1 Proc. bleich. Cl und 9,08 Proc. „freies“ CaO. Es ist also hierbei wieder eine theilweise Bildung von (3) eingetreten.  
[Fortsetzung folgt.]

## Sitzungsberichte.

**Sitzung der Chemical Society** vom 6. December 1900.

Vorsitzender Prof. Thorpe. — A. C. Chapman liest über Santalensäure. Dieselbe entsteht aus Sandelholzöl durch Oxydation mittels  $KMnO_4$ ; Schmp.  $76^\circ$ , Sp.  $189^\circ$   $[\alpha]_D = +18,05^\circ$ . Verschiedene Salze und Ester der Säure wurden dargestellt und beschrieben.

A. Scott berichtet über Ammoniumbromid und das Atomgewicht des Stickstoffs. Der Vortr. konnte für  $NH_4Br$  nicht dasselbe Äquivalent finden wie Stas und führt den höheren Werth, den Stas gefunden, auf eine Verunreinigung (wahrscheinlich Pt) zurück, welche in Stas' Ammoniumbromid enthalten gewesen sein muss. Das Atomgewicht des N würde sich dadurch von 14,046 auf 14,010 verringern, was mit den relativen Dichten von O und N in besserer Übereinstimmung steht.

H. J. H. Fenton macht Mittheilungen über Beziehungen der Oxacetsäure. Das Verhalten dieser Säure zu verschiedenen Basen, sowie ihre Beziehungen zu Dihydroxymaleïn- und Dihydroxyweinsäure wurden festgestellt.

J. J. Dobbie, A. Lauder und P. G. Palitaseas berichten über Alkaloïde von „Corydalis cava“ und Überführung von Corybulbin in Corydalin. Corybulbin kann leicht in Corydalin umgewandelt werden und stimmen das künstliche und das natürliche Alkaloid im ganzen

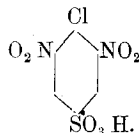
Verhalten überein. — W. J. Pope und A. W. Harvey lesen über Inversion von optisch-activem  $\alpha$ c-Tetrahydro- $\beta$ -naphthylamin, dargestellt mit Hilfe von dextro- und laevo-Bromcamphorsulfonsäuren. — W. R. Dunstan und H. Brown berichten über die Alkaloïde von *Hyoscyamus muticus* und *Datura Stramonium* aus Ägypten. Samen der erstgenannten Pflanze enthielt 0,87 Proc., Stengel und Blätter 0,59 Proc. Hyoscyamin. *Datura* enthielt 0,35 Proc. Hyoscyamin, frei von anderen atropaartigen Alkaloïden. — Die folgenden Vorträge wurden als gelesen betrachtet: A. E. Dixon: Reactionen zwischen Urethanen und primären Phenylaminen. — W. H. Sodeau: Zersetzung von Chloraten. III. Calcium- und Silberchlorat. — G. J. Fowler: Eisennitrid. — G. J. Fowler und P. J. Hartog: Bildungswärme und Constitution von Eisennitrid. — M. O. Foster: Infracampholensäure: eine Isomere von Campholylsäure und Isolauronolsäure. — J. B. Cohen und C. E. Whiteley: Vorl. Notiz über Experimente zur Überführung optisch inactiver in optisch active Substanzen. — W. H. Perkin jun.: Synthese von Isocamphoronsäure. — J. W. Mellor: Über einige  $\alpha$ -Alkylsubstitutionsproducte von Glutar-, Adipin- und Pimelinsäuren. — H. M. Dawson: Natur der Polyjodide und ihre Dissociation in wässriger Lösung. A. F.

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Darstellung von Dinitrochlorbenzolsulfosäure.** (No. 116 759. Vom 23. März 1899 ab. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.)

Es wurde ein Verfahren gefunden, um die Dinitrochlorbenzolsulfosäure folgender Constitution herzustellen:



ner (loco cit.) constatirt. (Der Gehalt an wirksamem Cl stieg von 36,88 successive auf 38,54 Proc.) Sie ist darauf zurückzuführen, dass, wie später des Näheren erörtert ist, bei der Bildung des Chlorkalks Wasser in bestimmter Menge frei wird und an dem Orte des Freiwerdens von dem chlorirten Producte durch Hygroskopicität festgehalten wird;

Dieses Verfahren gründet sich auf die Beobachtung, dass in die o-Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure bez. deren Salze sich bei energischer Nitrirung in glatter Weise eine weitere Nitrogruppe, und zwar in die zweite Orthostellung zum Chlor einführen lässt. Beispiel: 27,5 kg o-nitrochlorbenzolsulfosaures Kalium werden in 100 kg Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydrid gelöst und dazu 15 kg rauchende Salpetersäure (87 Proc.) gegeben. Die Mischung wird auf  $120$  bis  $130^\circ$  erhitzt und nach beendeter Nitrirung in Wasser gegossen. Die abgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt und durch Krystallisation aus Wasser von etwas Öl befreit. Die Dinitrochlorbenzolsulfosäure ist sehr reactionsfähig und tauscht das Chloratom mit ausserordentlicher Leichtigkeit aus; die Säure ist daher ein werthvolles Ausgangsmaterial für die Synthese

dadurch und in Folge der später zu erwähnenden „Wanderung des Wassers“ tritt in verschiedenen Schichten desselben ein verschiedener Wassergehalt auf.