

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1901. Heft 2.

Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks.

Von Hugo Ditz.

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

(Fortsetzung von S. 14.)

Es wurden noch eine grössere Anzahl von Versuchen unter etwas abgeänderten Bedingungen vorgenommen, ohne dass es mir gelungen wäre, einen Chlorkalk, der wirklich vollständig in seiner Zusammensetzung dem nach der Formel (2) entstehenden entspricht, darzustellen, wenn auch viele der erhaltenen Producte sich nur wenig von dem theoretisch zu erwartenden unterschieden. Ein der Theorie am nächsten kommendes Product erhielt ich auf dem folgenden Wege: Das ursprüngliche, überschüssiges Wasser enthaltende Kalkhydrat wurde im Luftbade bei 110° — 120° durch 24 Stunden getrocknet, die oberste Schichte wegen der Anreicherung von CaCO_3 entfernt und nun wie früher chlorirt. Nach 2 Stunden betrug bei 53 g des Kalkhydrats die Gewichtszunahme nur 1 g, nach weiteren $1\frac{1}{2}$ Stunden 0,5 g. Das bei 110 — 120° getrocknete Kalkhydrat nimmt also im Gegensatze zu dem über Schwefelsäure getrockneten nur äusserst langsam Chlor auf, auf welche Thatsache schon Graham, sowie später Tschigianjanz, Fricke und Reimer³⁶⁾ hingewiesen hatten. Es wurde nun zu dem nur wenig chlorirten Producten 0,25 ccm Wasser, d. i. kaum $\frac{1}{2}$ Proc. vom ursprünglichen Kalkhydrat, zugesetzt, einen Tag behufs Aufsaugung und Vertheilung desselben stehen gelassen, dann gut verrieben und weiter chlorirt. Schon nach $1\frac{1}{2}$ Stunden betrug nunmehr die Gewichtszunahme 31,4 g, nach im Ganzen 4 Stunden wurde unterbrochen

³⁶⁾ loco cit. — Wie aus einem früheren Versuche zu ersehen ist, geht die Chlorirung bei über Schwefelsäure getrocknetem Kalkhydrate glatt vor sich, was durch eine hierbei noch zurückbleibende Spur von freiem Wasser erklärt werden könnte. Diese Erklärung büssst aber an Wahrscheinlichkeit ein, wenn man bedenkt, dass nach verschiedenen übereinstimmenden Litteraturangaben ein grössere Mengen ungelöschten Kalk enthaltendes Kalkhydrat anstandslos chlorirt werden kann, es sei denn, dass auch der vorhandene ungelöschte Kalk nicht im Stande wäre, diese Spur von Feuchtigkeit dem Kalkhydrate zu entziehen.

und das erhaltene, mit Chlor gesättigte Product analysirt. Die nach der Analyse berechneten Werthe ergaben die Zusammensetzung des Productes wie folgt:

38,18	Proc. bleich. Cl
8,80	- "freies" CaO
30,16	- geb. CaO
12,54	- H_2O entspr. d. Ges.-CaO (38,96 Proc.)
89,68	Proc. „reiner“ Chlorkalk.

Die erhaltenen Werthe, bezogen auf die berechnete Menge reinen Chlorkalk von 89,68 Proc., ergeben sich zu 42,57 Proc. bleich. Cl (th. 41,81 Proc.) und 9,83 Proc. „freies“ CaO (th. 11,00 Proc.).

Ist auch die Übereinstimmung mit der Theorie bei diesem Chlorkalk (2) keine vollständige, so ist dieselbe immerhin ganz befriedigend.

Die Erfahrungen, die ich bei den Versuchen zur Herstellung eines Chlorkalks von der Formel (2) gemacht, ebenso wie die schon früher angegebenen Resultate der Untersuchung von Lunge und Schäppi „über den Einfluss des Wassergehaltes des Kalkhydrates auf die Chloraufnahme“, wiesen darauf hin, dass ein Chlorkalk von der Formel (3) entstehen wird, wenn das Kalkhydrat ein gewisses Minimum an überschüssigem Wasser enthält. Es wurden demgemäß zur Darstellung eines Chlorkalks entsprechend der Formel (3) 58 g des zu den Chlorirungen verwendeten Kalkhydrats (welches ja schon an und für sich überschüssiges Wasser enthielt) mit ca. 2 Proc. Wasser (also 1,15 ccm) versetzt, 2 Tage zur gleichmässigen Vertheilung im verschlossenen Kolben stehen gelassen und dann die Chlorirung vorgenommen. Schon nach $1\frac{1}{2}$ Stunden traten an den Gefäßwänden des Kolbens Wassertropfen auf und wird der Kolbeninhalt speciell unterhalb der Eintrittsstelle des Chlors zusehends feucht.

Nach 5 Std. enthielt das chlorirte

Product	ca. 35 Proc. Cl
- weitere $1\frac{1}{2}$ Stunden	- 37 - -
- - - 2 -	- 37,7 - -

Der Inhalt des Kolbens wurde jetzt aufgeschüttelt und weiter chlorirt. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden enthält das chlorirte Product ca. 38,5 Proc. Cl. Die früher im Kolben vorhandenen Wassertropfen sind vollständig verschwunden, also von dem Chlorkalk theil-

weise wieder aufgenommen, theilweise durch den Chlorstrom fortgeführt worden. Bei weiterer Chlorirung durch 3 Stunden betrug die Gewichtszunahme nur 0,2 g, nach einer weiteren Stunde nur 0,1 g. Der erhaltene Chlorkalk wurde nun in einer Reibschale gut verrieben, nahm aber trotzdem während 8 Stunden nur mehr sehr geringe Mengen Chlor auf. Um eine weitere Chloraufnahme zu erzielen, wurden nunmehr 2 cem Wasser in den Kolben gebracht und nach 2 Tagen abermals Chlor eingeleitet bis zur vollständigen Sättigung³⁶⁾. Das erhaltene Product konnte erst nach Verlauf von einigen Wochen (wegen anderer, dringender Beschäftigung) der Analyse unterworfen werden und ergab diese folgende Resultate:

bleich. Cl 38,03 Proc. entspr. 30,03 Proc. geb. CaO
Chlorid-Cl 1,04 - 1,62 - CaCl₂
4,65 Proc. „freies“ CaO, 6,67 Proc. CaCO₃.

Dem Ges.-CaO (34,68 Proc.) entsprechen 11,16 Proc. H₂O; das Gesammt-H₂O in dem Product betrug 18,54 Proc. Der Chlorkalk hatte nach der Analyse demnach folgende Zusammensetzung:

38,03 Proc. bleich. Cl	
30,03 - geb. CaO	
4,65 - „freies“ CaO	
11,16 - H ₂ O entspr. dem Ges.-CaO	

83,87 Proc. „reiner“ Chlorkalk	
7,38 - H ₂ O, welches dem übersch. H ₂ O d. Kalkhydrats entspr.	
6,67 - CaCO ₃	
1,62 - CaCl ₂	

99,54 Proc.

Dazu kommen noch die nicht bestimmten Verunreinigungen, also SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaCl₂O₆.

Die Resultate der Analyse dieses mit (3 A.) bezeichneten Productes auf „reinen“ Chlorkalk (83,87 Proc.) bezogen, ergeben: 45,35 Proc. bleich. Cl (th. 45,60) und 5,54 Proc. „freies“ CaO (th. 5,15).

Die Übereinstimmung mit den nach der Formel (3) geforderten Zahlen ist also eine ganz befriedigende. Trotzdem wurde, hauptsächlich aus dem Grunde, weil die Analyse des Chlorkalks einige Wochen nach dessen Herstellung erfolgte, und während dieser Zeit sich die Zusammensetzung geändert haben konnte, ein zweiter Chlorkalk von der Formel (3) hergestellt und zwar unter anderen Versuchsbedingungen.

79 g des Kalkhydrats wurden ohne Wassersatz einem rasch gehenden Chlorstrom ausgesetzt und war nach 13 Stunden vollständige Sättigung eingetreten. Die Analyse dieses Chlorkalks ergab folgende Resultate:

³⁶⁾ Nach dem letzten Einleiten des Chlors zeigten sich wieder die schon früher beobachteten Krystallnadeln in grösserer Menge.

40,40 Proc. bleich. Cl	entspr. 31,91 Proc. geb. CaO
0,23 - Chlorid-Cl	- 0,35 - CaCl ₂
4,90 - „freies“ CaO	und 4,45 - CaCO ₃ .

Dem Ges.-CaO (36,81 Proc.) entsprechen 11,84 Proc. H₂O; das in dem Chlorkalk ermittelte Ges.-H₂O betrug 17,56 Proc.

Die Zusammensetzung des Chlorkalks ergibt sich demnach der Analyse gemäss wie folgt:

40,40 Proc. bleich. Cl	
31,91 - geb. CaO	
4,90 - „freies“ CaO	
11,84 - H ₂ O entspr. dem Ges.-CaO	
89,05 Proc. „reiner“ Chlorkalk	
5,72 - H ₂ O entspr. d. übersch. Wasser	
im Kalkhydrat	
4,45 - CaCO ₃	
0,35 - CaCl ₂	

99,57 Proc.

Hierzu kommen noch die nicht bestimmten Verunreinigungen wie früher.

Bezieht man wieder die erhaltenen Resultate auf 89,05 Proc. „reinen“ Chlorkalk, so ergeben sich bei diesem mit (3 B.) bezeichneten Producte das bleich. Cl zu 45,36 Proc. und das „freie“ CaO zu 5,50 Proc.: es stimmen diese Werthe fast genau mit den beim früheren Chlorkalk erhaltenen, und auch befriedigend mit der Theorie überein.

Diese zwei auf verschiedene Weise hergestellten Chlorkalke, welche beide der Formel (3) entsprechen, zeigen deutlich, wie sehr die Verunreinigungen des Chlorkalks bei den Schlussfolgerungen aus der Analyse in Betracht kommen. Wiewohl der Chlorkalk (3 A.) als solcher nur 38,03 Proc., der (3 B.) hingegen 40,40 Proc. bleich. Cl enthält, entsprechen beide in quantitativer Übereinstimmung derselben Chlorkalktype (3). Das erste dieser beiden Producte enthält relativ grössere Mengen an CaCO₃ und CaCl₂, die jedenfalls mit der sehr langsamen Chloraufnahme und der hierdurch bedingten äusserst lange dauernden Chlorirung zusammenhängen, aber auch möglicherweise z. Th. auf Veränderungen in der Zusammensetzung zurückzuführen sind, die während der mehrwöchentlichen Lagerung, nach welcher erst die Untersuchung des Productes erfolgte, stattgefunden haben.

Sieht man von den Wassermengen ab, die durch den trockenen Chlorstrom weggeführt werden, so kann man sagen, dass sowohl bei einem Gehalte von 5,72 Proc., als bei einem solchen von 7,38 Proc. überschüssigem Wasser in dem erhaltenen Chlorkalk, welche Werthe, auf das ursprüngliche Kalkhydrat bezogen, sich noch bedeutend erhöhen, ein Chlorkalk von der Formel (3) entsteht. Die Schwierigkeit der Chlorirung im ersten Falle dürfte wohl mit dem Feuch-

tigkeitsgrade, sowie mit den durch die verschiedene Raschheit des Chlorstroms bedingten Temperaturverhältnissen im Zusammenhange stehen.

Verschiedene Litteraturangaben wiesen darauf hin, dass es nicht möglich sein wird, Chlorkalke herzustellen, welche den höher chlorirten Typen, also den Formeln (4), (5) etc. entsprechen würden. Während nach Lunge und Schäppi der stärkste Chlorkalk sich bei trockenem Chlor mit einem Kalkhydrat bereiten lässt, das 2—4 Proc. Wasserüberschuss hat (der erhaltene Chlorkalk hatte 42—43 Proc. Cl), findet Göpner einen Wasserüberschuss von 8 Proc. am günstigsten, aber nicht genügend; derselbe lässt sich aber nach seiner Angabe nicht gut erhöhen, ohne in anderweitige Nachtheile mit dem Fabrikate zu gerathen. Bei grösserem Wasserüberschusse des Kalkhydrats soll nach verschiedenen Angaben der Chlorkalk feucht und schmierig und ein schlechtes Product erzielt werden. Göpner machte auch auf die von ihm gemachte Beobachtung aufmerksam, dass Chlorkalk von 38 Proc. Cl durch Behandlung mit feuchtem, warmem Chlor sich in einen solchen von 42 Proc. Cl verwandle, welchen Umstand Lunge und Schäppi darauf zurückführen, dass der einer weiteren Chlorirung ausgesetzte Chlorkalk unvollständig chlorirt war; sie stellen die Behauptung auf, dass ein einmal fertiger Chlorkalk sich durch kein Mittel weiter chloriren lasse.

Alle diese Umstände brachten mich zu dem früher erwähnten Schlusse und hatte ich es daher auch in meiner vorläufigen Mittheilung als wahrscheinlich hingestellt, dass wegen des nothwendigen grossen Wasserüberschusses im Kalkhydrate die Reihe der herstellbaren Chlorkalotypen mit (3) aufhöre.

Trotzdem stellte ich, da der Einfluss des Wassergehaltes auf die Bildung der verschiedenen Chlorkalotypen schon bei der Herstellung von (3) deutlich zu Tage trat, einige Versuche zwecks Darstellung der höheren Glieder der Reihe und, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist, mit positivem Erfolge an.

Der diesbezüglich eingeschlagene Weg bestand darin, dass ich Anfangs das Kalkhydrat mit einem grösseren Wasserüberschusse versetzte, diese Arbeitsweise aber bald aufgab, da das Kalkhydrat wegen seiner geringen Hygroskopicität bei grösserer Wasserzugabe feucht wird, Klumpenbildung auftritt, und dann eine richtige Chlorirung schwer oder nicht durchführbar ist. Ich ging daher später, d.i. bei der Herstellung der Chlorkalotypen (5) so vor, dass ich einen Theil der schon hergestellten, mit Chlor vollständig ge-

sättigten Chlorkalke (3) mit einer bestimmten Menge Wasser versetze; dasselbe wurde schon nach kurzer Zeit von dem hygroscopischen Körper aufgenommen. Nach gleichmässiger Vertheilung desselben konnte ich nun bei weiterer Chlorirung eine neue Chloraufnahme constatiren; es erwies sich also die früher erwähnte Angabe von Lunge und Schäppi als irrig.

Ca. 50 g des Kalkhydrats wurden mit 5½ Proc. Wasser versetzt und nach vollständiger Aufnahme und gleichmässiger Vertheilung desselben nach Verlauf von mehreren Tagen dem Chlorstrom ausgesetzt bis zur vollständigen Sättigung. Die Analyse des erhaltenen Productes ergab nun folgendes Resultat:

43,14 Proc. bleich. Cl entsprechend 34,07 Proc. geb. CaO, 1,80 Proc. „freies“ CaO, 4,41 Proc. CaCO₃. Das nach der Reduction des Hypochloritchlors mittels As₂O₃ durch Titration mit 1/10 Ag NO₃ ermittelte Chlor ergab sich zu 43,12 Proc., sodass dieser Chlorkalk kein CaCl₂ enthält. Das dem Ges.-CaO (35,87 Proc.) entsprechende H₂O beträgt 11,54 Proc., das ermittelte Gesamtwasser 16,36 Proc., mithin das aus dem überschüssigen Wasser des Kalkhydrats stammende Wasser 4,82 Proc.³⁷⁾. Die Zusammensetzung dieses Chlorkalks ergibt sich demnach wie folgt:

43,14 Proc. bleich. Cl	
34,07 - geb. CaO	
1,80 - „freies“ CaO	
11,54 - H ₂ O entspr. d. Ges.-CaO	
90,55 Proc. „reiner“ Chlorkalk	
4,82 - H ₂ O (überschüssig)	
4,41 - CaCO ₃	
99,87 Proc.	

Dazu kommen noch die nicht bestimmten Verunreinigungen.

Werden die erhaltenen Resultate auf die 90,55 Proc. reinen Chlorkalk bezogen, so halte ich 47,64 Proc. bleich. Cl (th. 47,32 Proc.) und 1,99 Proc. „freies“ CaO (th. 2,49 Proc.), also Werthe wie sie mit den nach (4) verlangten in genügender Übereinstimmung stehen.

Zur Darstellung eines Chlorkalks von der Formel (5) wurden von dem Chlorkalk (3 A.) ca. 60 g mit 5 ccm H₂O versetzt und nach 2 Tagen in einer Reibschale gut verrieben. Der Chlorkalk hat jetzt trotz des schon ursprünglich vorhandenen, aus dem Kalkhydrate stammenden Wasserüberschusses von 7,38 Proc. den Habitus eines gewöhnlichen trockenen Chlorkalks. Nach 4 Stunden war die

³⁷⁾ Der unerwartet geringe Gehalt an überschüssigem Wasser ist wohl darauf zurückzuführen, dass grössere Mengen Wasser durch den Chlorstrom weggeführt worden sind.

Chlorirung eine vollständige, d. h. es ergab sich die Constanze des Gewichtes, fand also keine Chloraufnahme mehr statt.

Das zerriebene Product ergab bei der Analyse folgende Resultate:

37,11 Proc. bleich. Cl	entspr.	29,31 Proc. geb. CaO
1,14 - Chlorid-Cl	-	1,78 - CaCl ₂
1,18 - „freies“ CaO,	3,28 Proc. CaCO ₃ .	

Dem Ges.-CaO im Betrage von 30,49 Proc. entsprechen 9,81 Proc. H₂O. Der direct ermittelte Gehalt an Ges.-H₂O beträgt 24,05 Proc.; 14,24 Proc. H₂O stammen also von dem Überschusse des Wassers im Chlorkalk (3 A.) und dem behufs Herstellung dieses Productes zugegebenen Wasser.

Die Zusammensetzung des Chlorkalks ist der Analyse nach folgende:

37,11 Proc. bleich. Cl	
1,18 - „freies“ CaO	
29,31 - geb. CaO	
9,81 - H ₂ O entspr. d. Ges.-CaO	
77,41 Proc. „reiner“ Chlorkalk	
14,24 - H ₂ O (überschüssig)	
3,28 - CaCO ₃	
1,78 - CaCl ₂	
96,71 Proc.	

Die übrigen Verunreinigungen wurden nicht bestimmt*).

Die Resultate, auf 77,41 Proc. reinen Chlorkalk bezogen, ergeben folgende Werthe: 47,94 Proc. bleich. Cl (th. 48,13 Proc.), 1,52 Proc. „freies“ CaO (th. 1,23 Proc.). Die Übereinstimmung der für diesen Chlorkalk (5 A.) gefundenen Zahlen mit den nach der Theorie für die Formel (5) geforderten Werthen ist demnach eine recht gute.

Ein zweiter Chlorkalk von der Formel (5) wurde auf ähnliche Weise aus dem zweiten angegebenen Chlorkalk (3 B.) hergestellt. 73,5 g desselben wurden mit 8 ccm Wasser versetzt, nach 3 Tagen in einer Reibschale verrieben und war nun wieder dem Aussehen nach von einem gewöhnlichen, trockenen Chlorkalk nicht zu unterscheiden. Nach vierstündiger Chlorirung bis zur Sättigung wurde der Kolben im verschlossenen Zustand in der vorhandenen Chloratmosphäre über Nacht stehen gelassen, das Chlor dann abgeblasen und das erhaltene Product untersucht.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

38,20 Proc. bleich. Cl	entspr.	30,17 Proc. geb. CaO
1,40 - Chlorid-Cl	-	2,19 - CaCl ₂
0,88 - „freies“ CaO,	3,25 Proc. CaCO ₃ .	

Dem gebundenen CaO im Betrage von 31,05 Proc. entsprechen 9,99 Proc. H₂O; das ermittelte Gesamtwater beträgt 23,53 Proc.; 13,54 Proc. H₂O stammen also aus dem Wasserüberschusse des Chlorkalks (3 B.) und dem später zugesetzten Wasser.

*) Es dürfte dieser Chlorkalk eine relativ grössere Menge Chlorat enthalten haben.

Die Zusammensetzung dieses Chlorkalks (5 B.) ist der Analyse nach folgende:

38,20 Proc. bleich. Cl	
30,17 - geb. CaO	
0,88 - „freies“ CaO	
9,99 - H ₂ O entspr. d. Ges.-CaO	
79,24 Proc. „reiner“ Chlorkalk	
3,25 - CaCO ₃	
2,19 - CaCl ₂	
13,54 - H ₂ O (überschüssig)	
98,22 Proc.	

Dazu kommen noch die nicht bestimmten Verunreinigungen.

Die Analysenresultate, auf 79,24 Proc. „reinen“ Chlorkalk bezogen, geben 48,2 Proc. bleich. Cl (th. 48,13 Proc.) und 1,11 Proc. „freies“ CaO (th. 1,23 Proc.); sie stehen also in schöner Übereinstimmung mit den nach der Formel (5) berechneten Werthen.

Der zuletzt erhaltene Chlorkalk (5 B.) wurde zur Herstellung eines noch höheren Gliedes der Reihe mit einer weiteren Wassermenge versetzt, und zwar 34,5 g desselben mit 2 ccm H₂O, nach mehreren Tagen der Chlorkalk in der Reibschale zerrieben und bis zur vollständigen Sättigung (5 Stunden) dem Chlorstrom ausgesetzt, der Kolben im verschlossenen Zustand mit der Chloratmosphäre über Nacht stehen gelassen, das noch vorhandene Chlor dann abgeblasen. Das erhaltene Product ergab nun bei der Analyse folgende Zahlenwerthe:

35,10 Proc. bleich. Cl	entspr.	27,72 Proc. geb. CaO
2,12 - Chlorid-Cl ³⁸⁾	-	3,32 - CaCl ₂
0,50 - „freies“ CaO ³⁹⁾	,	4,57 Proc. CaCO ₃ .

Dem Ges.-CaO im Betrage von 28,22 Proc. entsprechen 9,08 Proc. H₂O, das gesammte H₂O wurde zu 28,41 Proc. bestimmt; das überschüssige Wasser beträgt also 19,33 Proc. Der Chlorkalk (2) ist demnach von folgender Zusammensetzung:

35,10 Proc. bleich. Cl	
27,72 - geb. CaO	
0,50 - „freies“ CaO	
9,08 - H ₂ O entspr. d. Ges.-CaO	
72,40 Proc. reiner Chlorkalk	
4,57 - CaCO ₃	
3,32 - CaCl ₂	
19,33 - H ₂ O (überschüssig)	
99,62 Proc.	

³⁸⁾ Den relativ hohen Gehalt an Chlorid-Cl führe ich z. Th. auf eine durch den hohen Wassergehalt, wie durch die lange Chlorirung bedingte Zersetzung zurück, z. Th. aber auf die in diesem Falle ungenügende Reinigung des Chlors von der mitgerissenen Salzsäure.

³⁹⁾ Die Bestimmung des „freien“ CaO wurde hier nicht nur wie gewöhnlich in 50 ccm resp. 100 ccm der aufgeschlämmten Chlorkalklösung (auf 1 l 7,09 g), sondern extra in 3 g Chlorkalk mittels $\frac{1}{10}$ N-HCl vorgenommen, im ersten Falle 0,49 Proc., im zweiten 0,505 Proc., also i. M. 0,50 Proc. „freies“ CaO gefunden.

Dazu kommen noch die nicht bestimmten Verunreinigungen.

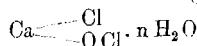
Beziehe ich wieder auf „reinen“ Chlorkalk im Betrage von 72,33 Proc., so erhalte ich 48,48 Proc. bleich. Cl (th. 48,74 Proc.) und 0,69 Proc. „freies“ CaO (th. 0,61 Proc.).

Die Resultate stehen in befriedigender Übereinstimmung mit den nach der Formel (6) geforderten Werthen.

Versuche, um noch ein höheres Glied der Reihe herzustellen, habe ich nicht mehr angestellt; doch ist es natürlich nicht ausgeschlossen, dass dieses durch Steigerung des Wassergehaltes in dem nächst niedrigen Gliede der Reihe bei weiterer Chlorirung erhalten werden kann.

Durch die Darstellung der 6 wohlcharakterisierten Chlorkalktypen, welche in ihrer Zusammensetzung den theoretisch geforderten Werthen entweder sehr nahe kommen oder mit ihnen fast quantitativ übereinstimmen, ist wohl der Beweis erbracht, dass die Bildung des Chlorkalks tatsächlich an die Existenz eines intermediären Productes geknüpft ist, und dass dieselbe in der Weise verläuft, wie die Eingangs erwähnten, schematischen Reactionsgleichungen, die im weiteren Verlaufe der Arbeit noch detaillirt begründet und ausgebaut werden, es erkennen lassen.

Betreffs der Zusammensetzung des Chlorkalks bez. der verschiedenen Chlorkalktypen ist nun von ausschlaggebender Bedeutung die Lösung der Frage, von welcher Art das im Chlorkalk vorhandene Wasser ist, wieviel von demselben der Verbindung



als Constitutionswasser, ob und wie viel Wasser der intermediären Verbindung angehört. Diese Frage wird in dem folgenden Theile der Arbeit behandelt. Vorher bringe ich noch die gewonnenen Resultate bezüglich der Zusammensetzung der verschiedenen dargestellten Chlorkalktypen, hinsichtlich ihrer Hauptbestandtheile, also bleich. Cl und „freien“ Kalk, bezogen auf „reinen Chlorkalk“, den theoretisch geforderten Werthen vergleichsweise gegenübergestellt in einer Tabelle.

Tabelle II.

Chlor-kalk	Bleich. Chlor		„Freies“ CaO	
	gefunden	theoretisch	gefunden	theoretisch
1.	32,50	32,39	25,39	25,58
2.	42,57	41,81	9,83	11,00
3. A.	45,35	45,60	5,54	5,15
3. B.	45,36	47,32	5,50	2,49
4.	47,64	47,32	1,99	1,23
5. A.	47,94	48,13	1,52	0,69
5. B.	48,2	48,74	1,11	0,61
6.	48,48	48,74	0,69	0,61

Der Wassergehalt des Chlorkalkes und sein Verhalten in der Wärme.

Ebenso zahlreich wie die Ansichten betreffs der Bildung des Chlorkalks und der Zusammensetzung desselben in Bezug auf den Gehalt an nicht chlorirtem Kalkhydrat sind die über den Wassergehalt desselben. Während in den ersten Arbeiten der Wassergehalt des Chlorkalks bei den Hypothesen über dessen Zusammensetzung entweder unberücksichtigt blieb oder in den aufgestellten Bildungsgleichungen ohne Hinweis auf die Art seiner theilweisen oder vollständigen Zugehörigkeit zum gebildeten Producte angeführt worden war, beschäftigten sich die späteren Forscher eingehend mit der Frage des „Constitutionswassers der bleichenden Verbindung“. So ersieht man aus der in der Einleitung angegebenen, von Kolb herrührenden Formel für den Chlorkalk $2 \text{ CaOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$, dass er dem Molekül CaOCl_2 , 1 Mol. H_2O zuschrieb. Dieser Annahme setzte Göpner den Umstand entgegen, dass es ihm gelungen sei, Chlorkalk mit weniger als $\frac{1}{4}$ Mol. H_2O darzustellen. Kopfer geht in seinen Schlüssen aus einer Analyse eines Chlorkalks sogar soweit, dass seiner Ansicht nach die Verbindung CaOCl_2 , wenn überhaupt vorhanden, wasserfrei sein muss. Opl zieht aus seinen diesbezüglichen Untersuchungen die folgenden Schlüsse: 1. Der Chlorkalk hält weniger Wasser zurück, als der Formel $\text{CaOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechen würde. 2. Versuche, dem Chlorkalk alles Wasser zu entziehen, scheitern, da schon früher Zersetzung eintritt. 3. Es scheint, dass die Verbindung CaOCl_2 für sich nicht bestehen kann und dass zu ihrer Haltbarkeit eine gewisse Menge Wasser nötig ist — jedoch nicht in atomistischen Verhältnissen — und um so mehr Wasser erforderlich ist, je weniger freies $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vorhanden ist. 4. Die Verbindung CaOCl_2 scheint mit Wasser mehrere Hydrate, ähnlich dem CaCl_2 , zu bilden. Ferner constatirt derselbe die wechselnde Zusammensetzung des erzeugten Chlorkalks in verschiedenen Schichten und führt den verschieden constatirten Gehalt an Wasser auf eine eingetretene Wanderung desselben zurück. Auf die weiteren, sich auf den Wassergehalt, wie auch gleichzeitig auf das Verhalten des Chlorkalks in der Wärme sich beziehenden Arbeiten komme ich im Verlaufe der folgenden Untersuchung an geeigneter Stelle zurück*).

*) In dem jüngst erschienenen Werke „Grundlinien der anorganischen Chemie“ von Ostwald, sind über den Chlorkalk (S. 527) folgende Angaben enthalten: „Der Chlorkalk kann als ein Gemenge oder eine Verbindung von Calciumhypochlorit und Calciumchlorid aufgefasst werden, das nach der

Hier will ich nur noch die von Lunge und Schäppi gemachten Angaben kurz berühren, die ich schon in meiner vorläufigen Mittheilung als der experimentellen Grundlage entbehrend hinzustellen mich veranlasst fand und zwar aus folgenden Gründen:

Nach ihren Untersuchungen entweichen beim Erhitzen von Chlorkalkproben von

	43,09 Proc. Cl	und 40,08 Proc. Cl	
bei 150°	12,24	- H ₂ O	12,66 - H ₂ O
bei Rothgluth	4,79	- -	2,98 -
	17,03 Proc. H ₂ O	15,59 Proc. H ₂ O	

Die Annahme von Lunge, dass das bei Rothgluth entweichende Wasser von dem Chlorkalk mechanisch beigemengten Ca(OH)₂ herrührt, ist nun aus doppeltem Grunde eine irrite; denn 1. würden 4,79 Proc. H₂O 19,7 Proc. Ca(OH)₂ entsprechen und finden sich in dem betreffenden Chlorkalk nach Lunge nur 6,8 Proc. freies Ca(OH)₂; 2. besteht ein Widerspruch, wenn der Chlorkalk mit nur 40 Proc. bleich. Cl, welcher also mehr freies Ca(OH)₂ enthalten müsste, als der 43 prozentige Chlorkalk, bedeutend weniger Wasser bei Rothgluth abgibt als der letztere, wo er doch relativ mehr abgeben sollte. Bezuglich des Constitutionswassers zieht Lunge aus seinen Versuchen den Schluss, dass dasselbe wahrscheinlich in der Menge von $\frac{1}{2}$ Molekül per Molekül Ca—Cl—O—Cl vorhanden ist und bei 150° entweicht. Schon aus den oben angeführten Gründen ergiebt sich die Haltlosigkeit dieser Annahme. Die Schlüsse, die ich seiner Zeit aus den verschiedenen Litteraturangaben zog und als wahrscheinlich in meiner vorläufigen Mittheilung hinstellte, erfuhren nun, wie aus den folgenden Untersuchungen zu ersehen sein wird, in gewisser Hinsicht eine Abänderung, weshalb ich auf dieselben erst im weiteren Verlaufe der Arbeit und bei den Schlussbetrachtungen näher eingehen werde.

Der eingeschlagene Weg bei der folgenden Untersuchung bestand nun darin, dass das Verhalten der verschiedenen Chlorkalktypen in der Wärme, d. h. beim Erhitzen im trockenen, kohlensäurefreien Luftstrom studirt wurde, wobei die in verschiedenen Temperatur-Intervallen abgegebenen und im Chlorcalciumrohre aufgefangenen Wassermengen einerseits, die hierbei abgegebenen Chlор-

Formel $2\text{CaO} + 2\text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2$ oder $\text{CaO} + \text{Cl}_2 = \text{Ca} \overset{\text{Cl}}{\underset{\text{OCl}}{\text{O}}} \text{Cl}$ entsteht und zusammengesetzt ist*. Abgesehen davon, dass das Vorhandensein von nicht chlorirtem Ätzkalk im Chlorkalk in diesen Gleichungen gar nicht berücksichtigt wird, steht es wohl ausser Zweifel, dass die Annahme der Entstehung des Chlorkalks aus Calciumoxyd den Thatsachen nicht entspricht.

mengen andererseits durch Auffangen in J K-Lösung und nachherige titrimetrische Bestimmung ermittelt wurden. Außerdem sind auch einige Versuche speziell beim Chlorkalk (1) über das Verhalten desselben im mit Schwefelsäure beschickten Exsiccator ausgeführt worden. Der Chlorkalk wurde bei ersten Versuchen in kleinere oder grössere Porzellan-Schiffchen gebracht, und diese in entsprechenden Glasröhren in einem Luftbade erhitzt, welches die beiläufige Feststellung und eine leichte Regulirung der Temperatur gestattete. Das Luftbad bestand aus einem auf beiden Seiten offenen, für gewöhnliche Wasserbestimmungen im Rohre geeigneten, kleinen Ofen, der unten durch eine Asbestplatte abgeschlossen wurde. Auf derselben ruhte die auf einer oben offenen Thonröhre befindliche Glasröhre. Das eingeführte Thermometer berührte das Glasrohr oberhalb des Schiffchens. Die Heizung geschah durch einen Reihenbrenner, welcher gestattete, die über das Schiffchen streichende Luft etwas vorzuwärmern. Selbstverständlich wurden beim Erhitzen bis zur Rothgluth Asbestplatte und Thermometer entfernt. Zur Untersuchung gelangten neben den hergestellten, den aufgestellten Formeln entsprechenden Chlorkalken, auch solche Proben, welche denselben in ihrer Zusammensetzung nur nahe kamen.

Zuerst gelangten Chlorkalke entsprechend der Formel (1) zur Untersuchung. Ein Chlorkalk mit 30,9 Proc. bleich. Cl wurde in der Menge von ca. 4 g durch eine Woche in einem mit conc. Schwefelsäure beschickten Exsiccator gelassen, verlor in dieser Zeit 8,05 Proc. von seinem Gewichte, ohne dass im Exsiccator Chlorgeruch auftrat. Bei einem zweiten Versuche wurden 5,0858 g desselben Chlorkalks in einem Wägefläschchen in den Exsiccator gebracht. Das Gewicht des Wägefläschchens + Subst. betrug ursprünglich

		18,4348 g
nach 2 Tagen		18,1961 -
nach weiteren 4	-	18,1162 -
-	3	18,0757 -
-	10	18,0117 -
-	3	18,0114 -
-	2	18,0111 -

Nach 22 Tagen fand also keine nennenswerthe Gewichtsabnahme mehr statt; der Gesamt-Gewichtsverlust betrug demnach 0,4237 g entspr. 8,33 Proc. 0,6887 g der auf diese Weise getrockneten Substanz wurden mit Wasser verrieben, auf 150 ccm gebracht und in je 50 ccm der aufgeschüttelten Lösung der Gehalt an bleich. Cl ermittelt; derselbe ergab sich zu 33,9 Proc.; rechnet man diesen mit Berücksichtigung des eingetretenen Gewichtsverlustes auf die ursprüngliche Substanz um, so ergiebt sich der Ge-

halt an bleich. Cl zu 31,0 Proc. (ursprünglich waren 30,9 Proc. ermittelt worden). Es ist also kein Chlorverlust eingetreten und verlor der Chlorkalk demnach im Exsiccator 8,33 Proc. H₂O.

Zur Ermittelung des Gesammt-Wasser gehaltes wurden 0,5862 g Substanz im Rohre erhitzt und das frei werdende Wasser mit Hilfe eines kohlensäurefreien und trockenen Luftstroms⁴⁰⁾ im Chlorcalciumrohr zur Absorption gebracht. Der Wassergehalt betrug 16,6 Proc. Das hierbei frei werdende Chlor entspricht 0,01 Proc. von der eingewogenen Substanz. Ein ebenso ausgeführter zweiter Versuch ergab einen Wassergehalt von 16,54 Proc. und das frei gewordene Chlor zu 0,12 Proc. Der in der Tabelle II angegebene Chlorkalk (1) wurde auf seinen Gesammt-Wasser gehalt untersucht und ergab sich dieser zu 16,38 Proc., bei einer zweiten Bestimmung zu 16,57 Proc., d. i. im Mittel zu 16,48 Proc. Die bei dem Erhitzen zur Rothgluth frei werdende Chlormenge betrug kaum 0,1 Proc. Ca 9,5 g dieses Chlorkalks wurden durch 14 Tage im Exsiccator getrocknet, bis das constante Gewicht erreicht war. (Der Unterschied der 2 letzten Wägungen betrug nur 0,0002 g.) Es wurden im Exsiccator 8,08 Proc. H₂O entfernt. 0,6766 g dieses Chlorkalks wurden im trockenen Luftstrom auf 60—75° C durch 2 Stunden erwärmt und dann im Luft strome erkalten gelassen. Die hierbei abgegebene Wassermenge betrug 8,01 Proc., der Chlorkalk erlitt dabei einen Chlorverlust von 0,72 Proc.

3,5693 g Chlorkalk wurden in ein entsprechend grosses Schiffchen, dieses in ein weites Glasrohr gebracht und nun $\frac{1}{2}$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur Luft durch geleitet; es zeigte sich gar keine Jodausscheidung in den mit Jodkaliumlösung beschickten Waschflaschen. Es wurde dann die Temperatur auf 60—90° C gebracht und schon nach kurzer Zeit trat eine starke Wasser und eine sehr schwache Jod-Ausscheidung auf; nach 2 Stunden wurde im Luftstrom erkalten gelassen. Die abgegebene Wassermenge betrug 8,08 Proc., die Chlormenge 0,03 Proc. Die Temperatur wurde dann zwischen 150—180° C gehalten. Schon vor diesem Temperatur-Intervall (bei 130—150°) beginnt der Chlorkalk sich aufzuwerfen, welcher Umstand auf eine starke Gasentbindung zurückzuführen ist. Nach einstün-

⁴⁰⁾ Die Luft passirte einen mit Chlorcalcium und Natronkalk gefüllten Thurm, dann eine mit conc. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche. Beim Austritt aus dem Chlorcalcium-U-rohr, welches das Wasser zurückhielt, ging die Luft noch zur Absorption des Chlor gases durch zwei mit Jodkalium Lösung beschickte Waschflaschen.

digem Erhitzen in dem angegebenen Temperatur-Intervalle wurde im Luftstrom erkalten gelassen und das abgegebene Wasser zu 0,28 Proc., die Chlormenge zu 0,05 Proc. ermittelt.

Aus den angegebenen Versuchsergebnissen ist ersichtlich, dass die Wassermenge, die beim Trocknen über Schwefelsäure entfernt wird, quantitativ derjenigen gleich kommt, die beim Erhitzen auf 60—90° (also unter 100°) im trockenen, kohlensäurefreien Luftstrom entweicht. In beiden Fällen tritt entweder kein oder nur ein sehr geringer Chlorverlust ein. Zwischen 150—180° ging nur sehr wenig Wasser über.

Von Interesse war nun zu erfahren, ob beim Erhitzen auf 60—90° im trockenen Luftstrom der Chlorkalk keine Veränderung erfährt, also keine Chloratbildung eintritt, da eine solche auf den Austritt von Wasser gewiss auch von Einfluss sein würde. 3,5296 g Chlorkalk wurden durch 2 Stunden auf 60 bis 90° im Luftstrom wie früher erhitzt, das fortgehende Wasser zu 8,31 Proc., das Chlor zu 0,02 Proc. bestimmt. In dem im Schiffchen verbliebenen Chlorkalk wurde nunmehr das bleichende Chlor bestimmt und dasselbe, auf die ursprüngliche Substanz berechnet, zu 29,16 Proc. gefunden. (Der Chlorkalk enthielt bei der Analyse 29,19 Proc. bleich. Cl.) Es tritt also unter den eingeschalteten Bedingungen keine Chloratbildung ein.

[Fortssetzung folgt.]

Einwirkung einer langen Leitung auf die Zusammensetzung des geführten Wassers zu verschiedenen Jahreszeiten.

Von Dr. Hugo Mastbaum, Lissabon.

Der grösste Theil des zur Versorgung von Lissabon nöthigen Wassers wird durch den Alviellacanal geliefert, der im Sommer etwa 24 bis 26 000 cbm von den täglich consumirten 30 000 cbm in die Stadt hineinbringt. Der Canal, der eine Gesamtlänge von 114 km besitzt, nimmt den bei Weitem grössten Theil der Quelle des Alviella, eines Nebenflusses des Tejo, auf, der die Entwässerung der weitgedehnten dem mittleren Jura angehörigen Kalkberge der Serra de Santo Antonio besorgt.

In meiner im Jahre 1895 veröffentlichten Untersuchung der Lissaboner Trinkwässer¹⁾ habe ich die Wässer der Alviellaquelle erst nach ihrer Ankunft im Lissaboner Reservoir

¹⁾ O abastecimento das aguas de Lisboa. Boletim da Direcção geral d'Agricultura. Sexto Anno, No. 1. — Autoreferat in dieser Zeitschr. 1896 S. 200, 229.