

## Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks.

Von Hugo Ditz.

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

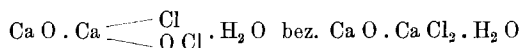
[Schluss von S. 57.]

Stahlschmidt constatirte das Entweichen von Wasser und Chlor zwischen  $100-120^{\circ}$  und entwickelt sich nach ihm bei  $300^{\circ}$  reines Sauerstoffgas. Das Freiwerden von Sauerstoff tritt nach meiner Beobachtung schon weit unter  $200^{\circ}$  ein beim Erhitzen im trockenen Luftstrom, sowie ich auch das Entweichen von Wasser und Chlor schon bei einer Temperatur unter  $100^{\circ}$  beobachtete. Nach Stahlschmidt ist bei Rothgluth eine weitere, geringe Sauerstoff-Entwicklung bemerkbar, diese rührt von der Zersetzung des nach meinen Versuchen früher gebildeten Chlorats her. Die Annahme Stahlschmidt's, dass das bei der Bildung des Chlorkalks abgeschiedene Wasser 2 Mol. beträgt und noch vor dem Schmelzen des Chlorkalks entweicht, während ein drittes Mol. Wasser, welches als wesentlicher Bestandtheil des Chlorkalks aufzufassen ist, erst beim Erhitzen mit wasserfreiem kohlensauren Natron entweicht, ist schon von Lunge als den Thatsachen nicht entsprechend hingestellt worden, insofern das zuletzt erwähnte Wasser auch schon beim directen Glühen im Rohre weggeht. Durch den Zusatz von kohlensaurem Alkali wird höchstens nur, wie ich gefunden, die Entfernung des Wassers beschleunigt.

Nach Hurter bestrebt sich der Chlorkalk beim Erhitzen ein gewisses Verhältniss von Chlor und Sauerstoff zu hinterlassen; es ist als ob immer annähernd die Verbindung  $\text{Ca O} \cdot \text{Ca Cl}_2$  zurückbliebe. Wie man sieht, werden diese Schlussfolgerungen Hurter's durch meine Theorie insofern bestätigt, als, von den Nebenreactionen abgesehen, also bei theoretischem Verlaufe der Zersetzung des Chlorkalks in der Wärme, der Glührückstand aus gleichen Theilen  $\text{Ca O}$  und  $\text{Ca Cl}_2$  bestehen sollte. Thatsächlich trifft dies nur bei dem Chlorkalk (1), wenn man von dem aus dem vorhandenen  $\text{Ca CO}_3$  beim Glühen gebildeten  $\text{Ca O}$  absieht, vollständig zu, während bei den höheren Gliedern der Reihe die Zusammensetzung des Rückstands nach dem Maasse der eintretenden Nebenreactionen variirt. Hurter wies ebenso darauf hin, dass ein 27 proc. bis 29 proc. Chlorkalk beim Erhitzen bis zum Glühen fast oder gar kein Chlor abgibt; ein solcher Chlorkalk entspricht eben dem Chlorkalk (1).

Während Stahlschmidt, wie erwähnt, das bei niedriger Temperatur (vor dem

Schmelzen des Chlorkalks) weggehende Wasser als freies Wasser, dagegen das beim nachherigen Erhitzen mit wasserfreiem kohlensauren Natron entweichende als wesentlichen Bestandtheil des Chlorkalks auffasste, zog Lunge aus den mit Schäppi ausgeführten Versuchen ursprünglich den Schluss<sup>56)</sup>, dass kein Wasser resp. Hydroxyl zur Constitution des Chlorkalks gehören kann, da der Chlorkalk beim Erhitzen bis zum Schmelzen fast alles Wasser, nicht nur  $\frac{2}{3}$ , verliere, und beim weiteren Erhitzen mit Soda nur unbedeutend mehr Wasser ausgetrieben wird. Auf Grund weiterer Versuche änderte Lunge später seine Anschauung und stellte die schon in der Einleitung angeführte Ansicht auf, nach welcher das zwischen  $150-180^{\circ}$  aus dem getrockneten Chlorkalk entweichende Wasser dem Constitutionswasser entsprechen soll, während das bei Rothgluth entweichende aus dem nicht chlorirten, nach seiner Ansicht im freien Zustande vorhandenen Kalkhydrate stammt. Nach den aus meinen Versuchen gezogenen Schlussfolgerungen sind sowohl die Ansicht von Stahlschmidt als auch die von Lunge zu verwerfen. Da der Chlorkalk schon beim Erhitzen auf eine Temperatur unter  $100^{\circ}$  Wasser unter Chlorverlust abgibt, wird demgemäss in dem Temperatur-Intervalle bis  $180^{\circ}$  ein Theil dieses Wassers als zur Constitution gehörig aufzufassen sein, da das Entweichen desselben die Stabilität der Verbindung aufhebt<sup>57)</sup>. Andererseits gehört das bei Rothgluth von dem im Rückstande vorhandenen



abgegebene Wasser auch zur Constitution des Chlorkalks, da ja die obigen Verbindungen sich aus dem ursprünglichen Producte gebildet hatten.

Nach meinen bisherigen Untersuchungen über das Verhalten des Chlorkalks beim Erhitzen im trockenen, kohlensäurefreien Luftstrom enthält die Verbindung  $\text{Ca} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{O Cl} \end{array} \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Chlorkalk ein Mol. Wasser. Dass die beim Erhitzen bis  $180^{\circ}$  (resp.  $100^{\circ}$ ) eintretende Abscheidung von Wasser mit einer gleichzeitigen Chlorabgabe verbunden ist, kann nun nicht als von dem Wasseraustritte

<sup>56)</sup> Handbuch der Soda-Industrie, 1. Aufl. Bd. 2, p. 1000.

<sup>57)</sup> Als Bestätigung dieser Thatsache möchte ich auch den Umstand anführen, dass nach Versuchen von Lunge und Schäppi beim Erhitzen eines Chlorkalks von 43,09 Proc. bleich. Chlor im feuchten Luftstrom nicht eine Spur Chlor entweicht; das fortgehende Wasser wird hier immer wieder durch das Wasser des feuchten Luftstromes reichlich ersetzt.

unabhängig hingestellt und bloss der Zuführung von Wärme zugeschrieben werden<sup>58)</sup>, da auch die verschiedenen Chlorkalke mit Ausnahme des Chlorkalks (1) in dem mit conc. Schwefelsäure beschickten Exsiccator, also bei gewöhnlicher Temperatur, nach kurzer Zeit neben Wasser- auch Chlorverlust erleiden. Trotzdem ist das Verhalten im Exsiccator nicht ganz dem beim Erhitzen bis 100° analog, indem im rückständigen Producte weniger Wasser vorhanden ist, als einem Molekül per Molekül Chlor entsprechen würde.

Die Schlussfolgerungen aus letzteren Versuchen erfahren insofern eine Complication, als die Expositionszeit des Chlorkalks im Exsiccator bis zur Erreichung eines constanten Gewichtes unter Umständen 5—12 Wochen währt, während dieser Zeit neben der Einwirkung des frei gewordenen Chlors auch noch der Umstand in Betracht kommt, dass der Chlorkalk als solcher bei mehrmonatlicher Lagerung sich bedeutend verändert, indem bei gleichzeitigem Auftreten von Chlorat- und Chlorid-Chlor der Gehalt an bleich. Chlor um mehrere Procente abnehmen kann. Die diesbezüglichen Untersuchungen habe ich bisher noch nicht abgeschlossen.

#### Verhalten des Chlorkalks gegen Kohlensäure.

Bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Chlorkalk bei etwas höherer Temperatur wird nach übereinstimmenden Litteraturangaben Chlor frei. Die Zersetzung des Chlorkalks soll nach Angaben von Parnell und Kolb vollständig sein. Im Gegensatz hierzu ist es Hurter nie gelungen, den Chlorkalk durch Kohlensäure vollständig zu zersetzen, sondern enthält der Rückstand neben geringen Mengen Hypochlorit- und Chlorat-Chlor, verschieden grössere Mengen von Chlorid-Chlor. Auch

Göpner gelang es nie, den Chlorkalk durch Kohlensäure vollständig zu zersetzen.

Lunge und Schäppi haben umfassende Versuche über die Einwirkung von Kohlensäure auf festen Chlorkalk angestellt, und zwar bei verschiedenen Temperaturen, verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt sowohl des Chlorkalks als auch der Kohlensäure. Sie kamen zu dem Schlusse, dass man durch Kohlensäure mit Leichtigkeit mehr als die Hälfte des im Chlorkalk als bleich. Chlor vorhandenen Chlors austreiben kann, in den meisten Fällen sogar mehr als zwei Drittel. Es gelang ihnen aber auch nie, das sämmtliche bleich. Chlor aus dem Chlorkalke mittels Kohlensäure frei zu machen, und enthielt der Rückstand immer neben kleineren Mengen Hypochlorit und Chlorat grössere Mengen von gebildetem Chlorcalcium. Als günstigste Temperatur für die Einwirkung von Kohlensäure auf Chlorkalk finden sie 70—75°. Eine befriedigende Erklärung für die Unvollständigkeit der Zersetzung des Chlorkalks durch Kohlensäure wurde bisher nicht gegeben. Um womöglich eine solche mit Zuhülfenahme der aus meinen bisherigen Untersuchungen gewonnenen Schlüsse bezüglich der Zusammensetzung des Chlorkalks zu finden, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt.

Ein Chlorkalk mit 30,9 Proc. bleich. Chlor, der einen etwas höheren Chlorgehalt besass als der Formel (1) entsprechen würde, wurde zuerst in einem in einer Glasröhre befindlichen Schiffchen mit feuchter Kohlensäure behandelt, welche in einem Kipp'schen Apparate aus Marmor und reiner Salzsäure entwickelt, eine Waschflasche mit destillirtem Wasser passirte. Nach halbstündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur wurde in der ersten der beiden mit Jodkaliumlösung beschickten Absorptionsflaschen eine geringe Menge Jod ausgeschieden. Es wurde nun bei Anwendung des früher erwähnten Luftbades der Chlorkalk während des Darüberleitens der Kohlensäure erwärmt und die Temperatur successive auf 140° gesteigert. Hierbei wurden 27,3 Proc. Chlor abgeschieden. Bei weiterem Erhitzen auf 230°, wobei eine frische Jodkaliumlösung eingeschaltet wurde, wurde kein Chlor mehr frei. Es wurde dann die Temperatur wieder gesteigert und bei 240° noch 0,14 Proc. Chlor in Freiheit gesetzt. Bei weiterem Erhitzen bis zur Rothgluth wurde, wie vorauszusehen war, kein Chlor mehr abgeschieden, und betrug die Menge des gesammten freigewordenen Chlors mithin 27,44 Proc.

Es wurde nun mit demselben Chlorkalk ein Versuch mit vorgetrockneter Kohlensäure vorgenommen, diese also nach dem Passiren

<sup>58)</sup> Aus der Thatsache, dass der Chlorkalk schon bei relativ niedriger Temperatur eine beträchtliche Dissociation erleidet, folgte J. Mijers (Ztschr. f. anorg. Ch. 3. 186), dass man bei niedriger Temperatur einen von Kalk freien Chlorkalk erhalten könne. Wie aus meinen Versuchen hervorgeht, ist gerade das Umgekehrte der Fall, indem bei niedriger Temperatur der Chlorkalk (1), der den grössten Gehalt an nicht chlorirtem Kalk aufweist, entsteht. Die Dissociation des Chlorkalks bei relativ niedriger Temperatur ist also nicht eine Folge der Temperaturerhöhung, bez. der Wärmezufuhr, sondern es steht die Chlorabgabe im causalen Zusammenhange mit der Entfernung des Wassers. — Ich will hier noch darauf hinweisen, dass die nothwendige Erniedrigung der Temperatur bei der Bildung des Chlorkalks (1) damit zusammenhängen könnte, dass bei dieser Temperatur das freigewordene Wasser in den festen Aggregatzustand übergehen könnte und dann eben nicht reactionsfähig ist.

der mit Wasser gefüllten Waschflasche durch conc. Schwefelsäure geleitet. Bei Anwendung von 0,6513 g Chlorkalk wurden bei dreistündiger Einwirkung der Kohlensäure, wobei die Temperatur nach langsamer Steigerung bei 50 bis 55° gehalten wurde, 28,56 Proc. Chlor in Freiheit gesetzt. Bei weiterer Einwirkung der Kohlensäure, wobei die Temperatur successive bis zur Rothgluth gesteigert wurde, wurden noch 0,79 Proc. Chlor frei, also insgesamt 29,35 Proc. Chlor ausgetrieben. Im Rückstande verblieb demnach 1,5 Proc. Chlor zurück und zeigte derselbe noch eine schwache Chlorat-Reaction.

Bei einem folgenden Versuche passirte die Kohlensäure vor der mit Schwefelsäure beschickten Waschflasche einen mit Chlorcalcium gefüllten Thurm. Das aus der Glasröhre entweichende Gasgemisch (CO<sub>2</sub> und Chlor) wurde, bevor dasselbe in die mit Jodkalium beschickte Absorptionsflasche eintrat, durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr geleitet. Bei einstündiger Einwirkung bei 60—80° und nachdem das in der Röhre condensirte Wasser vollständig in das Chlorcalciumrohr gebracht worden war, wurde im Kohlensäurestrome erkalten gelassen. Die abgegebene Wassermenge wurde zu 9,06 Proc., die Chlormenge zu 0,59 Proc. bestimmt. Bei weiterer halbstündiger Einwirkung der Kohlensäure bei derselben Temperatur wurde weder Chlor noch Wasser abgeschieden. Die Temperatur wurde dann bei weiterer zweistündiger Einwirkung der Kohlensäure nach und nach auf 300° gesteigert und hierbei 0,6 Proc. Chlor frei. Im Gegensatze zu dem früheren Versuche wurde hier nur eine geringe Menge Chlor abgeschieden, dürfte also früher die Kohlensäure nicht vollständig getrocknet worden sein.

Da bei dem letzten Versuche der Einfluss des Wassers bei der Zersetzung des Chlorkalks durch Kohlensäure klar zu Tage tritt, wurde, um nun auch von der eventuellen Einwirkung des im Chlorkalk vorhandenen, bei der Bildung desselben freigewordenen Wassers unabhängig zu sein, der Chlorkalk vor der Einwirkung der Kohlensäure eine Stunde im trockenen Luftstrom bei 50 bis 70° erhitzt. Nach darauffolgender zweistündiger Einwirkung der Kohlensäure bei 50 bis 70° wurden 0,12 Proc. Chlor abgeschieden und fanden sich im Rückstande 30,8 Proc. bleich. Chlor. Der Chlorkalk wurde also in diesem Falle durch die trockene Kohlensäure gar nicht zersetzt, und entsprechen die 0,12 Proc. Chlor einfach nur dem bei 50—70° im Luftstrom in geringer Menge fortgehenden Chlor.

Bei einem zweiten, ebenso durchgeführten

Versuche wurde während einer Stunde trockene Luft über einen Chlorkalk mit 27,1 Proc. bleich. Chlor bei 40—60° geleitet. Es wurden hierbei 6,24 Proc. Wasser frei. Nach dieser Zeit wurde trockene Kohlensäure über den Chlorkalk geleitet. Anfangs in der Kälte, dann die Temperatur nach und nach bis 100° gesteigert. Nach im Ganzen vierstündiger Einwirkung der Kohlensäure wurde unterbrochen; es wurde nur eine Spur Jod in der mit Jodkaliumlösung beschickten Flasche ausgeschieden, entsprechend 0,05 Proc. Chlor. In dem Temperaturintervalle von 80 bis 100° wurde bemerkt, dass die Anzahl der Gasblasen in der Secunde beim Gasaustritt grösser war als in der mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Waschflasche, was indirect schliessen liess, dass hierbei geringe Mengen Sauerstoff frei werden. Das bleich. Chlor im Rückstand wurde zu 25,64 Proc. bestimmt, das macht mit dem freigewordenen Chlor 25,69 Proc. aus. Der Rückstand enthielt nur eine Spur Chlorat-Chlor, musste also bei 1,4 Proc. Chlorid-Chlor enthalten.

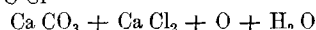
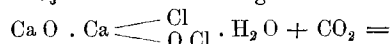
Der Umstand, dass hier kein Chlorat-Chlor auftritt, steht mit dem schon früher erhaltenen Versuchsergebnisse in Übereinstimmung, nach welchem ein Chlorkalk von der Formel (1) beim Erhitzen im trockenen Luftstrom auf 60—90°, kein Chlorat gebildet wird. Bei demselben Versuche wurde aber auch constatirt, dass der Chlorkalk hierbei den Gehalt an bleich. Chlor nicht verändert. Die Abnahme des letzteren, entsprechend der Bildung von Chlorid, also eine geringe Zersetzung der Verbindung



erfolgte im Kohlensäurestrom bei niedrigerer Temperatur als beim Erhitzen im trockenen, kohlensäurefreien Luftstrom, und könnte dies, wiewohl ja die betreffenden Temperaturbestimmungen keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, der Wirkung der Kohlensäure zugeschrieben werden.

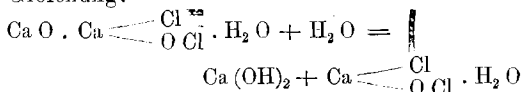
Trockene Kohlensäure macht demnach aus trockenem Chlorkalk von der Formel (1) kein Chlor frei. Bei einem Temperaturintervall von 80—100° wird aber hierbei ein geringer Theil des Chlorkalks unter Sauerstoffabgabe zersetzt<sup>59)</sup>. Wird der Chlorkalk vor der Einwirkung der trockenen Kohlensäure nicht getrocknet, so wird eine sehr geringe Menge Chlor ausgetrieben, da

<sup>59)</sup> Ob hierbei gleichzeitig die Bildung von Ca CO<sub>3</sub> nach der Gleichung

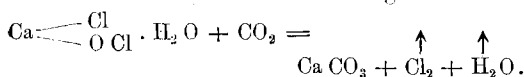


erfolgt, habe ich nicht constatirt.

die mit der Feuchtigkeit des Chlorkalks gesättigte Kohlensäure einen Theil des Chlorkalks von der Formel (1) zersetzt nach der Gleichung:



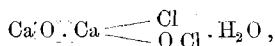
und letztere Verbindung unter Chlorabgabe zersetzt wird nach der Gleichung:



Bei Anwendung von feuchter Kohlensäure wird hingegen der grösste Theil des bleich. Chlors frei, da in diesem Falle der Process nach den angegebenen Gleichungen fast vollständig verläuft.

Es wurde nun ein der Formel (2) ungefähre entsprechende Chlorkalk mit 38,95 Proc. bleich. Chlor auf sein Verhalten gegen Kohlensäure untersucht. Nach einstündiger Einwirkung der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur wurde letztere nach und nach bis 100° gesteigert. Nach weiteren drei Stunden wurde der Kohlensäurestrom abgestellt. Das bei der Zersetzung des Chlorkalks durch die trockene Kohlensäure freigewordene Wasser wurde zu 14,31 Proc. ermittelt. Die freigewordene Chlormenge ergab sich zu 26,82 Proc. Bei weiterer einstündiger Einwirkung der Kohlensäure bei 100° wurde nur mehr eine Spur Chlor frei. Im Rückstand fanden sich noch 2,62 Proc. bleich. Chlor; die Gesamtmenge des im Rückstand vorhandenen Chlors beträgt 12,13 Proc.

Da der untersuchte Chlorkalk etwas höher chlorirt ist, als der Formel (2) entsprechen würde, so sollen demnach etwas mehr als  $\frac{2}{3}$  des bleich. Chlors frei werden, also weniger als  $\frac{1}{3}$  desselben im Rückstand bleiben. Ein Drittel des gesammten bleich. Chlor-Gehaltes beträgt 12,98 Proc.; im Rückstand verbleiben 12,13 Proc. Chlor, entsprechend der Verbindung

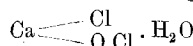


die zum Theile als solche enthalten, zum grössten Theile aber unter Sauerstoffabgabe zersetzt worden ist.

Bei einem zweiten Versuche wurde derselbe Chlorkalk wieder eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur, dann zwei Stunden bei 50—75° dem trockenen Kohlensäurestrom ausgesetzt. Es wurden hierbei 27,8 Proc. Chlor ausgetrieben und enthielt der Rückstand 6,3 Proc. bleich. Chlor, 0,7 Proc. Chlorat-Chlor, den Rest 4,15 Proc. als Chlorid-Chlor.

Trockene Kohlensäure zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur den Chlorkalk nur

in geringem Maasse, führt aber so wie ein trockener Luftstrom das nicht gebundene Wasser zum Theile fort. Es wird dann durch die Kohlensäure bei erhöhter Temperatur nur das der Verbindung



entsprechende Chlor in Freiheit gesetzt, während die Verbindung



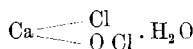
theilweise intact bleibt, zum Theil aber unter Sauerstoffabgabe zersetzt wird. Die Zersetzung der Verbindung



ist hier bedeutend grösser als bei dem Chlorkalk (1), und ist dies, sowie die dadurch bedingte Chloratbildung, so wie beim Erhitzen der höher als (1) chlorirten Chlorkalke im trockenen Luftstrom, darauf zurückzuführen, dass das freiwerdende Chlor auf die Verbindung



einwirkt, und das intermediär möglicherweise gebildete  $\text{Cl}_2\text{O}$  die Bildung von Chlorat verursacht. Das bei der Zersetzung der Verbindung



durch die Kohlensäure frei werdende Wasser wird zum grössten Theile durch den Kohlensäurestrom fortgeführt, kann also nur in geringem Maasse dazu beitragen, die Dissoziation der Verbindung



und hiermit eine grössere Chlorabgabe zu bewirken.

Derselbe Chlorkalk mit feuchter Kohlensäure behandelt gab 30,7 Proc. Chlor ab und enthielt der Rückstand nur mehr 0,08 Proc. bleich. Chlor\*).

Lunge und Schäppi hatten constatirt, dass aus einem über Schwefelsäure getrockneten Chlorkalk durch trockene Kohlensäure in der Wärme nur wenig Chlor in Freiheit gesetzt wird. Sie vermuthen, dass die Kohlensäure nur so lange zersetzend einwirken kann, als im Chlorkalk noch Feuchtigkeit vorhanden ist, so dass in dem Maasse, als der Chlorkalk durch die Kohlensäure ausgetrocknet wird, die Zersetzungsfähigkeit abnimmt.

Der oben untersuchte Chlorkalk wurde durch mehr als fünf Wochen im mit Schwe-

\*) Dass auch in diesem Falle nicht das sämmtliche bleich. Chlor in Freiheit gesetzt wird, ist jedenfalls wieder auf durch den Chloreinfluss eingetretene Chloratbildung zurückzuführen.

felsäure beschickten Exsiccator stehen gelassen, verlor dabei fast 5 Proc. bleich. Chlor und bei 8 Proc. Wasser. Wurde nunmehr dieser Chlorkalk einem trockenen Kohlensäurestrom ausgesetzt bei 60—90°, so wurden nur 0,5 Proc. Chlor in Freiheit gesetzt, und erscheint die Angabe von Lunge und Schäppi demnach bestätigt.

Die Einwirkung von trockener Kohlensäure auf trockenen Chlorkalk ist vergleichbar mit der Einwirkung der Kohlensäure auf Kalkhydrat. Nach Scheibler<sup>60)</sup> verbindet sich wasserfreie Kohlensäure nicht mit den ätzenden wasserfreien Oxyden der Erdmetalle und ebenso wenig mit den Monohydraten derselben. In dem Maasse, als bei Anwesenheit von überschüssigem Wasser sich feuchtes Kohlensäuregas bildet, wirkt dieses auf die Monohydrate unter Bildung der Carbonate ein<sup>61)</sup>.

Es wurde nun die Einwirkung trockener Kohlensäure auf den Chlorkalk (3 A) untersucht. Nach ca. vierstündiger Versuchsdauer bei 70—75° wurden 27,43 Proc. Chlor abgeschieden und enthielt der Rückstand noch 6,57 Proc. bleich. Chlor. Bei einem zweiten, ebenso ausgeführten Versuche wurden 29,88 Proc. Cl abgeschieden und verblieben 4,05 Proc. bleich. Chlor im Rückstande. Theoretisch sollten mindestens 32,14 Proc. Chlor frei werden. Das Manquo ist jedenfalls auf den Mangel an Feuchtigkeit in dem rückständigen Producte zurückzuführen, wodurch die noch vorhandene Verbindung  $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O Cl} \end{smallmatrix} \cdot \text{H}_2\text{O}$  unzersetzt bleibt. (Bei beiden Versuchen beträgt die Summe des ausgetriebenen Chlors und des noch vorhandenen bleich. Chlors 34,00 resp. 33,93 Proc., war also ziemlich constant.)

Ein Versuch mit dem Chlorkalk (4) ausgeführt ergab nur 34,2 Proc. bleich. Chlor, welche durch den trockenen Kohlensäurestrom abgeschieden wurden, während theoretisch mehr als 40 Proc. in Freiheit gesetzt werden sollten.

Der Chlorkalk (5 A) gab bei der Ein-

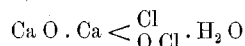
<sup>60)</sup> Berliner Berichte 1886, XIX, 1973.

<sup>61)</sup> Meiner Ansicht nach wirkt das Kohlensäure-Anhydrid als solches weder auf  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  noch auf die Verbindung  $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O Cl} \end{smallmatrix} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ein. Der Eintritt der Reaction ist an das Vorhandensein einer geringen Menge freien Wassers gebunden, welches sich mit dem Kohlensäure-Anhydride zu Kohlensäurehydrat verbindet, dem nach verschiedenen Angaben die Formel  $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  zukommt. Dieses letztere ist wahrscheinlich allein befähigt die Verbindung  $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O Cl} \end{smallmatrix} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sowie auch das Kalkmonohydrat, unter Carbonat-Bildung zu zersetzen.

wirkung von trockener Kohlensäure bei 60 bis 75° 31,57 Proc. Chlor ab und verblieben im Rückstande 1,43 Proc. bleich. Chlor. (Theoretisch sollten über 35 Proc. Chlor frei werden.)

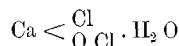
Die unvollständige Zersetzung des Chlorkalks durch trockene Kohlensäure ist also zurückzuführen:

1. darauf, dass die Verbindung



zum Theile intact bleibt, theilweise bei höherer Temperatur unter Sauerstoffentbindung zersetzt wird.

2. Bei den höher als (1) chlorirten Chlorkalken tritt letztere Zersetzung in Folge des in grösserer Menge frei werdenden Chlors in bedeutendem Maasse ein, wodurch die Bildung von Chlorat aus der Verbindung



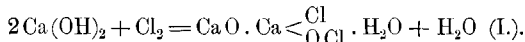
bedingt wird. Endlich wird,

3. da bei vollständiger Abwesenheit von Feuchtigkeit Kohlensäureanhydrid auf trockenen Chlorkalk ohne Einwirkung ist, bei rascher Fortführung des freien und durch die Zersetzung frei werdenden Wassers durch den Kohlensäurestrom ein kleiner Theil der Verbindung  $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O Cl} \end{smallmatrix} \cdot \text{H}_2\text{O}$  unzersetzt im Rückstande verbleiben.

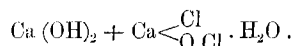
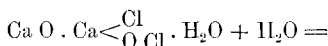
#### Schlussbetrachtung.

Durch die vorstehende Untersuchung glaube ich den experimentellen Beweis für meine Theorie der Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks erbracht zu haben. Die Ergebnisse der Arbeit kurz zusammengefasst bestehen in Folgendem:

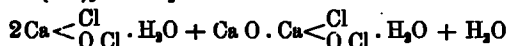
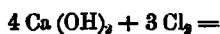
Die Bildung des Chlorkalks ist kein einheitlicher Vorgang, welcher durch eine Reaktionsgleichung ausdrückbar ist. Bei niedriger Temperatur treten 2 Moleküle  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mit 1 Molekül  $\text{Cl}_2$  in Reaction unter Bildung einer intermediären Verbindung nach der Gleichung:



Wird die Temperatur nicht erniedrigt, so tritt unter dem Einflusse des bei der Bildung dieser Verbindung frei gewordenen Wassers und bei Fortdauer des Chloreinflusses eine Dissociation derselben ein nach der Gleichung:

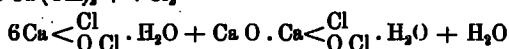
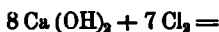


Das hiebei primär entstehende Kalkhydrat nimmt eine neue Menge Chlor auf gemäss der Gleichung (I.), und bildet sich demnach nach der Gleichung:



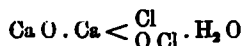
ein Chlorkalk (II.).

Enthält das verwendete Kalkhydrat einen genügenden Überschuss von Wasser über die zur Bildung des Monohydrats nöthige Menge, so entsteht durch wieder eintretende Dissociation der intermediären Verbindung und weitere Aufnahme von Chlor nach der Gleichung:



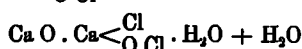
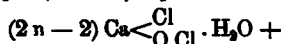
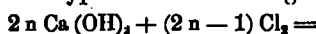
ein Chlorkalk (III.).

Durch Steigerung des Überschusses an Wasser im Kalkhydrate bez. durch Zusatz von verschieden grossen Wassermengen zu dem gebildeten Chlorkalk (III.) ist es möglich, in Fortsetzung dieses Vorgangs die höherprocentigen Chlorkalktypen zu erzeugen, und gelingt es also Chlorkalke herzustellen, die mit Berücksichtigung der vorhandenen Verunreinigungen einen theoretischen Gehalt an bleichendem Chlor von 32,39, 41,81, 45,60, 47,32, 48,13, 48,74 Proc. und dementsprechend einen Gehalt an in Form der Verbindung



vorhandenem, nicht chlorirtem CaO von 25,58, 11,00, 5,15, 2,49, 1,23, 0,61 Proc. aufweisen.

Abgesehen von dem nothwendigen Überschusse an Wasser bei den höheren Gliedern der Reihe entstehen die verschiedenen Chlorkalktypen nach der allgemeinen Gleichung:

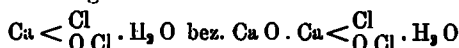


wobei  $n = 1, 2, 2^2, 2^3$  u. s. w.

In den aufgestellten Gleichungen bediene ich mich der dualistischen Schreibweise und wie in der ganzen Arbeit für die bleichende Chlorverbindung der von Odling aufgestellten

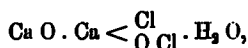
Formel  $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Cl}$ . Ganz abgesehen davon,

dass bei letzterer dem vorhandenen, zur Constitution gehörigen Wasser nicht Rechnung getragen wird, halte ich selbst die durch die dualistische Schreibweise zum Ausdruck gebrachte Zugehörigkeit des Wassers zu den Verbindungen



für nicht genügend zur vollständigen Charakterisirung dieser Molecülcomplexe.

Bei der Aufstellung von rationellen Formeln sowohl für die Verbindung

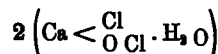


wie für die Verbindung  $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  kommen nach meinen bisherigen Untersuchungen die folgenden Momente in Betracht:

1. Die bei Temperaturen bis  $100^\circ$  beständige Verbindung  $\text{CaO} \cdot \text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur, ohne dass eine Chlorabgabe stattfindet, unter Entbindung von Sauerstoff; das im Rückstande verbleibende  $\text{CaO} \cdot \text{Ca} \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  giebt dann das Wasser erst bei Rothgluth ab.

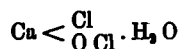
2. Die Verbindung  $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , die, nach dem Verhalten des Chlorkalks in der Wärme zu schliessen, mit grösster Wahrscheinlichkeit als Molecül  $2 \left( \text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O} \right)$  in demselben enthalten ist, wandelt sich, von Nebenreactionen abgesehen, beim Erhitzen im trockenen, kohlensäurefreien Luftströme bis auf eine Temperatur von  $100^\circ$  unter Chlor- und Wasserabgabe in die intermediäre Verbindung  $\text{CaO} \cdot \text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  um. Daraus folgt

3. dass die in dem Molecüle

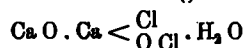


vorhandenen 2 Wassermolecüle (bez. die Elemente derselben) verschieden gebunden sind, und muss dieser leichten Abspaltbarkeit des einen Molecüls Wassers unter gleichzeitiger Abspaltung von 1 Molecül  $\text{Cl}_2$  bei der Aufstellung der Constitutionsformel Rechnung getragen werden.

4. Während die Verbindung



(das Vorhandensein einer geringen Menge von Feuchtigkeit vorausgesetzt) durch trockene Kohlensäure unter Chlorentbindung zersetzt wird, bleibt die Verbindung



zum grossen Theile intact und wird nur theilweise bei relativ höherer Temperatur und unter dem Einflusse des entweichenden Chlors unter Sauerstoffabgabe zersetzt.

Wenn ich es vorläufig unterlasse die obigen, die im Chlorkalke enthaltenen Verbindungen charakterisirenden Momente durch Aufstellung von Formelbildern zu veranschaulichen, so geschieht dies aus dem Grunde, weil ich meine Untersuchung noch nach zwei Richtungen hin fortzusetzen gedenke. Es ist dies einerseits das Studium des Verhaltens des Chlorkalks im mit Schwefelsäure beschickten Exsiccator, andererseits eine Wiederholung

der Untersuchung von Lunge und Naef<sup>62)</sup>, unter theilweise abgeänderten Bedingungen, betreffend die Darstellung einer bleichenden Verbindung durch Einwirkung von Unterchlorigsäureanhydrid auf Calciumoxychlorid bez. Chlorcalcium. Über einige aus den vorliegenden Untersuchungen für die Technik sich ergebenden Folgerungen werde ich in einiger Zeit berichten.

Brünn im October 1900.

### Zur calorimetrischen Heizwerthbestimmung.

Von Dr. Konrad Kroeker, Mühlhausen i. Thür.

In meiner Arbeit „Über die Bestimmung der nutzbaren Verbrennungswärme<sup>1)</sup>“ habe ich gezeigt, dass für die Beurtheilung eines Brennstoffes die Verbrennungswärme, wie sie in einer Mahler'schen oder Hempel'schen Verbrennungsbombe ermittelt wird, nicht maassgebend sei, und dass, wenn die calorimetrische Untersuchungsmethode für die Beurtheilung des Werthes unserer Brennstoffe Verwendung finden solle, unbedingt eine Bestimmung des hygroskopischen sowie des aus der Verbrennung resultirenden Wassers damit verbunden werden müsse.

Die Erwägung, dass Fabriklaboratorien in den seltensten Fällen für die Ausführung von Elementaranalysen eingerichtet sind, und ferner gerade die Elementaranalysen von Kohlen oft fehlerhaft ausfallen, veranlasste mich zu dem Versuche, die Bestimmung des nach Beendigung der Verbrennung in der Bombe vorhandenen Wassers durch Austreiben und Auffangen desselben in gewogenen Vorlagen vorzunehmen. Zu diesem Zwecke habe ich die Berthelot'sche Bombe in der Weise umgebaut, dass ich den Deckel mit zwei gasdicht verschliessbaren Canälen versah, deren einer durch ein Platinrohr bis auf den Boden des Gefässes verlängert war. Diese Construction gestattet, nach Beendigung der Verbrennung getrocknete Luft durch die Bombe strömen zu lassen, die unter gleichzeitigem Erwärmen der Bombe auf 105 bis 110° C. eine schnelle Austreibung des in der Bombe vorhandenen Wassers und ein Auffangen desselben in Chlorcalciumvorlagen ermöglicht. Zahlreiche Versuche mit Substanzen bekannter Zusammensetzung, sowohl mit chemisch reinen organischen Körpern als auch mit Kohlen, erwiesen die Zuverlässigkeit der Methode,

dieselbe ist auch von Anderen, z. B. Herrn L. C. Wolff<sup>2)</sup> constatirt worden.

Herr Langbein<sup>3)</sup> meint dagegen, dass diese Methode bei schwefelhaltigen Substanzen nach seinen Ermittlungen fehlerhaft ausfalle, und führt als Beleg dafür das Ergebniss einer Bestimmung an, die er mit Saccharin,  $C_7H_5SNO_3$ , ausführte. Herr Langbein hat hier offenbar übersehen, dass das Ergebniss seiner Untersuchung gerade ein glänzender Beweis für die Zuverlässigkeit meiner Methode ist. Saccharin enthält 17,4 Proc. Schwefel, der bei der Verbrennung in der Bombe zu Schwefelsäureanhydrid verbrennt. Das gleichzeitige Auftreten der Wasserdämpfe bewirkt, dass das entstandene Schwefelsäureanhydrid sich mit denselben zu  $H_2SO_4$  verbindet. Es liefern 17,4 Theile Schwefel 43,7 Theile  $SO_3$  und 53,5 Theile  $H_2SO_4$ , in welcher 9,8 Theile Wasser enthalten sind. Nun wird wohl kaum ein Chemiker erwarten, dass er durch Austrocknen  $H_2SO_4$  in  $SO_3$  überführen kann. Nach der Verbrennung können also statt 24,6 nur 24,6 minus 9,8 = 14,8 Proc. Wasser aus der Bombe herausgeholt werden, der Rest ist in der Schwefelsäure zu suchen. Langbein hat 15,97 Proc. gefunden. Das geringe Mehr ist nun nicht etwa als dem  $H_2SO_4$  entzogen anzusehen, sondern hat seinen Grund muthmasslich darin, dass ein geringer Theil des Schwefels nicht zu  $SO_3$ , sondern zu  $SO_2$  verbrannt ist. Herr Langbein konnte in diesem Falle gar nicht mehr Wasser erhalten.

Bei der Untersuchung von Kohlen, für welche ich meine Bombe speciell construirt habe, hat man es in den seltensten Fällen mit mehr als 2 Proc. Schwefel in der Kohle zu thun (unter 147 von Langbein<sup>4)</sup> untersuchten Kohlenproben haben nur 31 mehr als 2 Proc. und 12 mehr als 3 Proc. Schwefel!). Da also nach Ermittlung Langbein's 1 Theil Schwefel ungefähr  $\frac{1}{2}$  Theil Wasser zurückhält und die Anzahl Procente Wasser mit 6 multiplicirt in Rechnung gezogen werden, so bedingen 2 Proc. Schwefel in der Kohle einen Fehler von 6 Calorien, ein Fehler, der nicht ins Gewicht fällt, wenn man bedenkt, dass einmal der Factor 6, mit welchem die Anzahl Procente Wasser multiplicirt wird, auch nur eine abgerundete Zahl ist, sodann der Schwefelgehalt einer Substanz auch für die Messung der Verbrennungswärme eine Fehlerquelle ist, welche zu erheblich höheren Fehlern führt.

<sup>2)</sup> Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure, 41, S. 1.

Flugblatt No. 1 des Magdeburger Vereins für Dampfkesselbetrieb, 1899, S. 8.

<sup>3)</sup> D. Z. 1900, S. 1230.

<sup>4)</sup> l. c. S. 1262.

<sup>62)</sup> Ann. d. Chemie u. Pharm. 1883, 219, 129.

<sup>1)</sup> Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches, 46, 177.