

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 30.

Weiterer Beitrag zur Kenntniss des Chlorkalks.

Von Hugo Ditz.

In der im Vorjahr publicirten Arbeit¹⁾ über diesen Gegenstand habe ich den experimentellen Beweis für die von mir im Prinzip schon einige Jahre früher²⁾ aufgestellte Ansicht über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks erbracht. Im Anschlusse daran habe ich an entsprechender Stelle die wichtigsten der im Laufe der Entwicklung der Frage aufgestellten Hypothesen bez. Ansichten an der Hand eigener, experimenteller Untersuchungen einer kritischen Besprechung unterzogen und, ohne auf für den Kernpunkt der Frage mehr nebenschäliche Details näher einzugehen, nebst den verschiedenen Bildungsgleichungen und den Ansichten über die Natur des im Chlorkalk vorhandenen, nicht chlorirten Kalks sowie die Ursache seines Vorkommens, speciell den Wassergehalt des Chlorkalks, sein Verhalten in der Wärme, sowie die Einwirkung von Kohlensäure auf den Chlorkalk in Betracht gezogen.

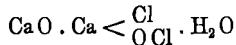
Wie ich schon in der zuerst citirten Arbeit bemerkt habe, war es der principielle Fehler aller früheren Theorien und Hypothesen über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks, dass die Verunreinigungen desselben, welche auf die Ausgangsmaterialien sowie auf eintretende Nebenreaktionen zurückzuführen sind, bei den betreffenden Untersuchungen nicht oder in unrichtiger Weise in Berechnung gezogen wurden, wodurch selbstverständlich unrichtige oder nur bedingt richtige Schlussfolgerungen von keiner allgemeinen Geltung erhalten wurden. Überblickt man die grosse Zahl zum Theil recht mühevoller Untersuchungen, die im Laufe des Jahrhunderts, das seit der ersten Herstellung des Products verflossen war, über diesen Gegenstand durchgeführt wurden, und verfolgt man an der Hand dieser Arbeiten die einzelnen Etappen dieser Frage, so ersieht man, dass manche dieser Ansichten ungeachtet der vielfachen Gründe, die gegen dieselben angeführt wurden, bis

in die neueste Zeit nicht ganz verlassen worden sind, sondern neben neueren aufgestellten „Theorien“ als eine eben hiervon abweichende Auffassung, Hypothese oder Theorie angeführt erscheinen. Es mag dies zum Theile darauf zurückzuführen sein, dass in Folge des oben angegebenen principiellen Fehlers die von den meisten Autoren aufgestellten Formeln bez. Bildungsgleichungen der ermittelten Zusammensetzung des von ihnen hergestellten Chlorkalks (meistens aber auch nur der gefundenen Menge an activem Chlor) angepasst wurden, ohne die oft nicht unbeträchtlichen Verunreinigungen des Chlorkalks, bestehend in kohlensaurem Kalk, Chlorat etc. in Berücksichtigung zu ziehen. Unter solchen Umständen war es möglich, dass für nach der Art der Herstellung sowohl als auch nach der auf „reinen“ Chlorkalk³⁾ bezogenen Zusammensetzung fast ganz identische Chlorkalotypen von verschiedenen Forschern verschiedene Formeln aufgestellt wurden, da der Gehalt an activem Chlor des jeweiligen „rohen“ Chlorkalks, entsprechend den vorhandenen Verunreinigungen, nicht unbedeutend variierte und daher mit der früheren Formel nicht in Übereinstimmung gebracht werden konnte. Wurde also aus diesem Grunde die Aufstellung mancher neuen Theorie veranlasst, so fanden sich naturgemäß wieder andere Autoren nach Anstellung einzelner Versuche bemühsig, eine der älteren Theorien wieder als den Thatsachen entsprechend hinzustellen, so dass auf diese Weise Ansichten, welche viel Richtiges enthielten, ganz zurückgestellt wurden, andere, welche wiederholt in Frage gestellt und mit triftigen, wenn auch nicht immer schlagenden Gründen verneint wurden, trotzdem wieder in den Vordergrund traten und bis in die neuste Zeit Eingang in die verschiedenen Lehr- und Handbücher fanden.

Die Frage nach der Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks zerfiel im Laufe ihrer Entwicklung in eine Reihe von Detailfragen, die mit Ausserachtlassung ihres naturgemässen, innigen Zusammenhangs manchmal eine ganz einseitige Bearbeitung

¹⁾ Diese Zeitschr. 1901, 3, 25, 49, 105.
²⁾ Chemikerztg. 1898, 7.

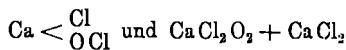
erfuhren. Wie ich dies in meiner Arbeit angegeben habe, waren es, abgesehen von den eben angeführten, ganz allgemeinen Gründen, zwei wichtige Momente, welche in erster Linie die grosse Anzahl einander widersprechender Hypothesen veranlassten. Erstens der Umstand, dass auch der höchstgrädigste Chlorkalk einen Gehalt an Ätzkalk aufwies, der nicht chlorirt war, und als solcher in dem mit Wasser verriebenen Producte analytisch bestimmt werden konnte, zweitens die von verschiedener Seite vertretene Anschaung, dass das Chlorcalcium einen wesentlichen Bestandtheil des festen Chlorkalks bilde. Was den ersten Punkt anbelangt, so ist es nach den in meiner Arbeit gemachten Angaben als bewiesen zu erachten, dass die ursprünglich von Bolley aufgestellte, von Wolters sowie später von Lunge und seinen Mitarbeitern acceptirte „Umhüllungshypothese“, welche das Vorhandensein von freiem Ätzkalk erklären sollte, unhaltbar ist, freier Ätzkalk als solcher im Chlorkalk also nicht vorhanden ist, sondern der in dem mit Wasser verriebenen Producte nachweisbare Ätzkalk in der Verbindung



enthalten ist. Zu dem zweiten der angeführten Punkte, betreffend die Frage, ob das Chlorcalcium einen wesentlichen Bestandtheil des festen Chlorkalks bildet, habe ich in meiner Arbeit insofern Stellung genommen, als ich mich in derselben für die „bleichende Verbindung als solche“ der zuerst von Odling aufgestellten Formel $\text{Ca} < \text{OCl}$ befand, dabei aber constatirte, dass nach meinen Untersuchungen dieselbe im Chlorkalk nicht als solche vorhanden sein kann, sondern die zwei Moleculkomplexe

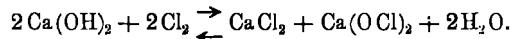
$2n(\text{Ca} < \text{OCl} \cdot \text{H}_2\text{O})$ und $\text{CaO} \cdot \text{Ca} < \text{OCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in wechselnden Mengen im Chlorkalk enthalten sind.

Wenn ich heute die Frage betreffs des Vorkommens von Chlorcalcium im festen Chlorkalk in etwas ausführlichere Besprechung ziehe, so veranlasst mich dazu einerseits der Umstand, dass auch in Lehr- und Handbüchern neueren Datums die Wahl zwischen den Formeln

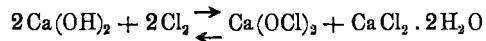


(für das im festen Chlorkalk enthaltene chlorirete Product ohne Rücksichtnahme auf den nicht chlorirten Kalk und den Wassergehalt) dem Leser freigestellt wird, andererseits eine in jüngster Zeit von W. v. Tiesen-

holt⁴⁾) aufgestellte, neue Ansicht über die Bildung des Chlorkalks, in welcher auch das Vorhandensein von Chlorcalcium im festen Chlorkalk angenommen wird. v. Tiesenholz wurde durch Untersuchungen über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Metallchloride zur Betrachtung der Reactionen des Chlorkalks geführt. Ohne selbst Versuche anzustellen (da der experimentelle Theil der Frage seiner Ansicht nach auch ohnedem schon genügend und vielseitig bearbeitet ist), stellt derselbe eine neue Ansicht über den Process der Chlorkalkbildung auf, nach welcher die Reaction zwischen Kalk und Chlor als umkehrbar aufzufassen sei nach dem Schema:



Einige Zeit nachher sprach derselbe Verfasser in einem in der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg gehaltenen Vortrage über die Zusammensetzung des Chlorkalks⁵⁾, dessen Bildung nach seiner Ansicht im Sinne der im Vergleiche zu der obigen etwas modifizirten Gleichung



erfolgt. Nach einer brieflichen Mittheilung des Verfassers⁶⁾) wurde dieser Vortrag nur als vorläufige Mittheilung bezeichnet, da Herr v. Tiesenholz das ganze Material noch nicht genügend bearbeitet hat und eine ausführliche Mittheilung über den Gegenstand erst in einigen Monaten beendigen wird. Um den weiteren Mittheilungen v. Tiesenholz's nicht vorzugreifen, sehe ich auch jetzt davon ab, die einzelnen Versuche desselben, die theilweise von F. Foerster⁷⁾ gegen seine Angaben geäusserte Bedenken widerlegen sollen, auf ihre Beweiskraft zu prüfen. Nur einige seiner Schlussfolgerungen, speciell die von ihm aufgestellte Bildungsgleichung möchte ich auf Grund meiner Erfahrungen über den Gegenstand einer kritischen Besprechung unterziehen, um anschliessend daran die Eingangs erwähnte Frage über das Vorhandensein von Chlorcalcium im festen Chlorkalk im Allgemeinen zu besprechen.

Vor Allem muss ich bemerken, dass einige von v. Tiesenholz in seiner ersten Mittheilung aus der Litteratur gebrachte Angaben, auf die er Anfangs allein, ohne Anstellung von Versuchen, seine Schlussfolgerungen zog, nicht durchaus zutreffend sind.

⁴⁾ Journal f. prakt. Chemie 1901, 63, 30.

⁵⁾ Referat, Chem.-Ztg. 1901, 542. Ztschr. f. angew. Chemie 1901, 675.

⁶⁾ vom Juli 1901.

⁷⁾ Journal f. prakt. Chemie 1901, 63, 165.

So entspricht z. B. seine S. 35 gebrachte Angabe, dass das gesammte Chlor des Chlorkalks durch Kohlensäure verdrängt wird, nicht den Thatsachen, da weder die von ihm citirten experimentellen Untersuchungen Lunge's, noch die einer Reihe anderer Forscher eine vollständige Zersetzung des Chlorkalks durch Kohlensäure ergaben.

Auch die von mir angestellten und in meiner Arbeit¹⁾ angegebenen zahlreichen Versuche über die Einwirkung von Kohlensäure auf Chlorkalk ergaben in keinem einzigen Falle das vollständige Entweichen des im Chlorkalk vorhandenen, bleichenden Chlors. Die diesbezügliche Erklärung v. Tiesenholz's betreffs des Einflusses der Kohlensäure durch Störung des Gleichgewichtes „bis zur völligen Umwandlung des Bleichkalks in Calciumcarbonat“ ist daher gegenstandslos*).

Die Bemerkung v. Tiesenholz's (S. 36), dass in allen Reactionen, welche für Chlorkalk charakteristisch sind, eine wesentliche Rolle dem Wasser zukomme, ist, wie aus meiner Arbeit auch hervorgeht, im Allgemeinen richtig. Nichtsdestoweniger entspricht die von ihm zur Stütze dieser Bemerkung citirte Angabe von Lunge und Schäppi nicht ganz den Thatsachen, indem die Menge des absorbirten Chlors bei überschüssigem Wasser, wenn man bei Einhaltung bestimmter Verhältnisse arbeitet, keineswegs abnimmt, sondern im Gegentheile zunimmt.

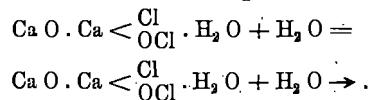
Nach diesen mehr nebenschölichen, nur zur Richtigstellung dienenden Bemerkungen wende ich mich nun zu der von v. Tiesenholz für den Chlorkalk aufgestellten, oben angeführten Bildungsgleichung. Bei meinen Untersuchungen über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks stellte ich, wie dies meiner Arbeit zu entnehmen ist, unter bestimmten Bedingungen einen Chlorkalk her, der sich genau nach der Gleichung

$$2\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 = \text{CaO} \cdot \text{Ca} < \text{Cl} \cdot \text{OCl} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \quad (1)$$
bildet und mit Berücksichtigung der Verunreinigungen fast quantitativ genau dieser For-

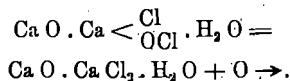
¹⁾ loc. cit.

*) Die unvollständige Zersetzung des Chlorkalks speciell durch trockene Kohlensäure ist nach den von mir angestellten Untersuchungen darauf zurückzuführen, dass die Verbindung $\text{CaO} \cdot \text{Ca} < \text{Cl} \cdot \text{OCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zum Theile intact bleibt, z. Th. unter Sauerstoffabgabe Cl_2 zersetzt wird, aus der Verbindung $\text{Ca} < \text{Cl} \cdot \text{OCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (bei den höher chlorirten Producten) durch Einwirkung des entweichenden Chlors Chlorat entsteht, ausserdem auch bei Abwesenheit von Feuchtigkeit ein kleiner Theil der Verbindung $\text{Ca} < \text{Cl} \cdot \text{OCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ unzersetzt im Rückstande verbleibt.

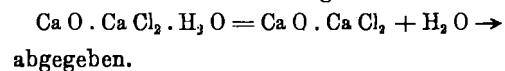
mel entsprechend zusammengesetzt ist. Dieser Chlorkalk zeigt nun beim Erhitzen (im trockenen Luftstrom) bez. im Exsiccatore über Schwefelsäure, wie ebenfalls aus meiner früheren Arbeit zu ersehen ist, das folgende charakteristische Verhalten: Beim Erhitzen im trockenen, kohlensäurefreien Luftstrom bis 100°C . sowie auch beim Trocknen im Exsiccatore über Schwefelsäure verliert dieser Chlorkalk, ohne sich sonst zu zersetzen, also ohne Chlor oder Sauerstoff abzugeben, ein Molekül Wasser entsprechend der Gleichung:



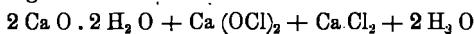
Wird die nun zurückbleibende Verbindung einer Temperatur zwischen $150-180^{\circ}$ im trocknen Luftstrom ausgesetzt, so erfolgt eine Zersetzung entsprechend der Gleichung:



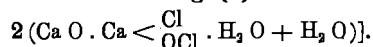
Steigert man die Temperatur bis auf starke Rothgluth, so wird nun das noch vorhandene Wasser nach der Gleichung:



Bei Annahme der von v. Tiesenholz aufgestellten Bildungsgleichung müsste nun der Chlorkalk (1) nach folgender Formel zusammengesetzt sein:



[Nach meiner Gleichung (1) aus



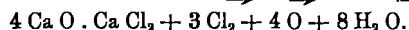
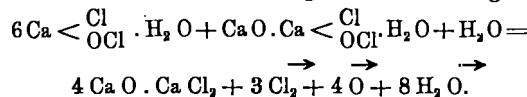
Die Hälfte des in diesem Chlorkalk enthaltenen Wassers also $2\text{H}_2\text{O}$ (nach Gleichung (1). $1\text{H}_2\text{O}$) wird nach meinen Untersuchungen unter 100° bez. im Exsiccatore über Schwefelsäure quantitativ abgegeben, ist also als hygrokopisches Wasser enthalten, und kann demnach weder an Chlorcalcium noch an Calciumoxyd gebunden sein. Nehme ich nun mit v. Tiesenholz an, dass der im Chlorkalk vorhandene, nicht chlorirte Kalk als $\text{Ca}(\text{OH})_2$ enthalten sei, dann wäre das nach v. Tiesenholz vorhandene Chlorcalcium wasserfrei. Dies entspricht schon an und für sich nicht der Formel v. Tiesenholz's, da nach dieser das vorhandene Chlorcalcium 2 Moleküle Wasser gebunden haben sollte. Andererseits wäre die Annahme von fertig gebildetem Chlorcalcium auch im wasserfreien Zustande in dem von mir dargestellten Chlorkalk von der angegebenen Zusammensetzung von vornherein ausgeschlossen, da ja sonst die zwei Moleküle Wasser (1 Mol. nach Gleichung (1)) nicht unter 100° bez. im

Exsiccator über Schwefelsäure abgegeben werden könnten, sondern vom Chlorcalcium zurückgehalten werden müssten. Würde ich aber mit v. Tiesenholz die Annahme machen, dass thatssächlich $\text{Ca Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in diesem Chlorkalk enthalten ist, so müsste ich den vorhandenen, nicht chlorirten Kalk in der Form von freiem Ca O annehmen. Dies würde aber schon an und für sich gegen die v. Tiesenholz'sche Annahme sein, ist aber auch aus dem Grunde ausgeschlossen, da dann die in Wirklichkeit als hygrokopisches Wasser vorhandenen zwei Moleküle Wasser (ein Mol. H_2O nach Gleichung (1)) unter 100° bez. im Exsiccator nicht entweichen könnten, sondern an Ca O gebunden bleiben müssten. Schon aus dieser Überlegung glaube ich mit ziemlicher Sicherheit den Schluss ziehen zu können, dass die von v. Tiesenholz für den Chlorkalk aufgestellte Bildungsgleichung unrichtig ist.

Von den sonst noch mit der Tiesenholz'schen Ansicht in Widerspruch stehenden Thatsachen will ich noch ein Moment hervorheben. Der von mir dargestellte und untersuchte Chlorkalk (1) von der Zusammensetzung



giebt beim Erhitzen im trockenen Luftstrom nur eine geringe Spur Chlor ab, während die höherprozentigen Chlorkalke Chlor in grösserer Menge abgeben. So verhält sich z. B. der von mir dargestellte und auf sein Verhalten in der Wärme untersuchte, in meiner früheren Arbeit mit (3) bezeichnete Chlorkalk im Gegensatz zu dem oben angegebenen Verhalten des mit (1) bezeichneten Chlorkalks beim Erhitzen auf Rothgluth im trockenen Luftstrom, abgesehen von den eintretenden Nebenreaktionen nach folgender Gleichung:



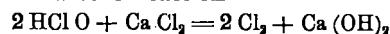
Dieser hervortretende Unterschied in dem Verhalten der verschiedenen Chlorkalke wird durch die Tiesenholz'sche Formel in keiner Weise erklärt. Im Gegentheil sollte nach derselben sich der Chlorkalk (1) ebenso wie die höherprozentigen Chlorkalke verhalten, da ja nach v. Tiesenholz das Verhältniss von Ca Cl_2 zu Ca(OCl) , in jedem Chlorkalk das gleiche ist und er sich die Chlorentwicklung beim Erwärmen in folgender Weise vorstellt: das im Chlorkalk vorhandene, überschüssige Wasser fördert beim Erwärmen die Entwicklung von unterchloriger Säure, diese tritt ihrerseits mit dem Chlorcalcium in Reaction nach der Gleichung:



Da gerade der Chlorkalk (1), wie die Untersuchung ergab, bedeutende Mengen hygrokopisches, also überschüssiges Wasser enthält, müsste letzterer Prozess hier im bedeutenden Maasse vor sich gehen, also die Chlorentwicklung beim Erwärmen des Chlorkalks (1) ebenso beträchtlich sein, wie bei den höher chlorirten Producten. In Wirklichkeit ist dieselbe aber da Null oder fast Null.

So enthielt z. B. der nach Formel (3) zusammengesetzte und in meiner Arbeit mit (3 B) bezeichnete Chlorkalk 7,30 Proc., der mit (1) bezeichnete Chlorkalk 8,31 Proc. hygrokopisches Wasser. Während nun der Chlorkalk (3 B) beim Erhitzen im trockenen Luftstrom bis auf eine Temperatur von 180° trotz der eintretenden Nebenreaktionen, welche die Chlorabgabe herabsetzen, bei drei Versuchen 9,75, 8,62, bez. 5,55 Proc. Chlor abgab, betrug die Chlorabgabe bei dem Chlorkalk (1) in demselben Temperaturintervalle, obgleich dieser eine grössere Menge hygrokopisches Wasser enthielt, bloss 0,08 Proc.

Nach der von v. Tiesenholz aufgestellten Gleichung für den Prozess der Chlorkalkbildung dürfte der Chlorkalk, abgesehen von dem im Kalkhydrate enthaltenen überschüssigen, also über dem zur Bildung des Monohydrats vorhandenen Wasser, beim Erhitzen bis 100° , ja selbst bis 180° kein Wasser abgeben. Denn das Chlorcalcium giebt nach den Litteraturangaben⁸⁾ die zwei Moleküle Wasser (der Verbindung $\text{Ca Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, welche v. Tiesenholz annimmt) erst beim Erhitzen über 200° ab; das Hydratwasser des Kalkhydrates entweicht nach Lunge und Schäppi⁹⁾ erst über 290° . Waren also Ca(OH)_2 und $\text{Ca Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ im Chlorkalk vorhanden, so könnte eine Wasserabgabe erst beim Erhitzen auf eine Temperatur über 200° stattfinden, selbst wenn man die v. Tiesenholz angegebene Zwischenreaktion



annehmen wollte. Nach meinen Untersuchungen giebt aber jeder Chlorkalk in dem Temperaturintervalle bis 100° bez. bis 180° ¹⁰⁾ bedeutende Mengen Wasser ab, der nach der Formel (1) zusammengesetzte Chlorkalk ohne gleichzeitige Chlorabgabe, die höher chlorirten Chlorkalke bei gleichzeitiger Entbindung grösserer Mengen Chlor.

⁸⁾ Dammer, Anorgan. Chemie Bd. II, 2, 298, Roscoe-Schorlemmer, Ausführl. Lehrb. d. Chemie Bd. II, S. 154.

⁹⁾ Dingl. J. 1880, 287, 63, Chem. Ind. 1881, 289.

¹⁰⁾ Wie diesbezügliche Versuche ergaben, sind die Wassermengen, die bis 100° abgegeben werden, nahezu gleich denjenigen, die bis 180° frei werden.

v. Tiesen holt äussert sich auch in seiner Arbeit über die zwei in Bezug auf das Vorhandensein von Chlorcalcium entgegengesetzten Ansichten betreffs der Constitution des Chlorkalks in folgender Weise: „Ob die Constitution des Chlorkalks durch die Formel $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ ausgedrückt wird oder der Chlorkalk eine Mischung oder Combination anderer Art der Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{CaCl}_2$ vorstellt, ist für seine Reactionen ohne Bedeutung^{**}) und gehört in den Bereich von Moleculargewichtsbestimmungen, wie etwa die beiden Formeln des Alauns



Weiters bemerkte er, dass, nach den seinerzeitigen Versuchen von R. Fresenius zu schliessen, die er noch in seiner zweiten Mittheilung durch selbstangestellte Versuche zu ergänzen sucht, eher anzunehmen sei, dass dass wir es mit einer gewöhnlichen Mischung zu thun haben.

Nach dem schon Gesagten, was gegen die Bildungsgleichung v. Tiesenholts spricht, ist es meiner Ansicht nach auch möglich, in dieser principiellen Frage eine Entscheidung zu treffen. Vorher sei es mir aber gestattet, die wichtigsten der über diesen Punkt geäusserten Ansichten kurz anzuführen.

Nach der von Balard¹⁰⁾ zum ersten Male aufgestellten Ansicht soll die Chlorkalkbildung analog der Bildung der Bleichflüssigkeiten entsprechend der Gleichung:

$2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 4\text{Cl} = \text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ verlaufen. Danach sollte der feste Chlorkalk unterchlorigsäuren Kalk und Chlorcalcium in gleichen Mengen enthalten. Der in jedem Chlorkalk nachweisbare nicht chlorirte Kalk war in dieser Formel nicht berücksichtigt. Letzterer Umstand veranlasste R. Fresenius¹¹⁾ zur Aufstellung seiner Theorie, nach welcher neben unterchlorigsäurem Kalk basisches Chlorcalcium einen Bestandtheil des festen Chlorkalks bilde. Der von Bolley¹²⁾ erbrachte Beweis, dass das basische Chlorcalcium unter Bildung von Calciumhypochlorit angegriffen wird, einerseits, der Umstand, dass die Existenz von mehr als 32-proc. Chlorkalk durch diese Ansicht nicht erklärt war, machte auch diese Formel unhaltbar. Die von Odling¹³⁾ zum ersten Male aufgestellte Ansicht, nach welcher dem Chlorkalk die Formel $\text{Ca} < \text{Cl} \text{ OCl}$ zukomme,

**) Nach den obigen Auseinandersetzungen scheint dies doch von einiger Bedeutung zu sein.

¹⁰⁾ Ann. chim. Phys. (2) 57, 225.

¹¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 118, 317.

¹²⁾ Chem. Centralblatt 1859, 601.

¹³⁾ Handbuch der Chemie (Deutsche Ausgabe) I, 59 (1861).

bei welcher aber der in jedem Chlorkalk gefundene nicht chlorirte Kalk nicht berücksichtigt worden war, wurde von einer Reihe von Forschern, theilweise in modifizirter Form acceptirt, während von anderer Seite wieder an der ursprünglichen Ansicht von Balard, wenn auch mit gewissen Abänderungen, festgehalten wurde. Inwiefern bei den nun folgenden Arbeiten die Frage nach der Ursache und der Natur des Vorkommens von nicht chlorirtem Kalk im Chlorkalk einerseits, die Ansichten über den Wasser gehalt des Chlorkalks andererseits in Betracht kamen, habe ich in meiner früheren Arbeit über diesen Gegenstand in ausführlicher Weise kritisch erörtert. Hier will ich bloss auf die beiden entgegengesetzten Anschauungen bezüglich des Vorhandenseins von freiem Chlorcalcium im festen Chlorkalk hinweisen.

Nach Kolb¹⁴⁾ ist der trockene Chlorkalk nach der Formel $2\text{CaOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ zusammengesetzt. Bei Annahme der Odling'schen Auffassung suchte derselbe also auch das Vorhandensein von nicht chlorirtem Kalk sowie von Constitutionswasser in die Formel einzubeziehen, während Göpner¹⁵⁾ sich mit der einfachen Formel CaOCl_2 begnügte und das Vorhandensein von Kalkhydrat auf eine mechanische Umhüllung durch bei Nebenreactionen gebildetes Chlorcalcium zurückführte. Die diesbezügliche Controverse mit Richters und Juncker¹⁶⁾, sowie die Bolley-Wolters'sche „Umhüllungstheorie“ habe ich schon seinerzeit beprochen und die vollständige Haltlosigkeit der letzteren dargethan. Sowohl Wolters¹⁷⁾ als auch später Oppl¹⁸⁾ zogen aus ihren Versuchen den Schluss, dass im Chlorkalk CaOCl_2 enthalten ist, während Stahlschmidt¹⁹⁾ das Vorhandensein von basisch-unterchlorigsäurem Calcium neben freiem Chlorcalcium annahm.

Im Gegensatz zu Lunge²⁰⁾, der aus den mit seinen Mitarbeitern durchgeführten Arbeiten über den Chlorkalk den Schluss zog, dass in demselben Chlorcalcium nicht vorhanden und Odling's Formel als richtig anzunehmen sei, hielt Kraut²¹⁾ den Chlorkalk für ein Product von gleichen Molekülen Chlorcalcium und unterchlorigsäurem Kalk. Derselbe entsteht nach ihm durch Einwirkung von 4 Atomen Chlor auf 3 Moleküle Kalkhydrat, von welchen das dritte Molekül mit

¹⁴⁾ Wagner's Jahresberichte 1868, 207.

¹⁵⁾ Dingl. Polytechn. Journ. 1873, 209, 204.

¹⁶⁾ ibid. 1874, 211, 31.

¹⁷⁾ Journ. f. prakt. Chemie 1874, X, 128.

¹⁸⁾ Dingl. Polytechn. Journ. 1875, 215, 233, 325.

¹⁹⁾ ibid. 1876, 221, 243, 335.

²⁰⁾ loc. cit.

²¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1882, 214, 354; 1883 221, 108.

Chlorcalcium oder unterchlorigsaurem Kalk zu einem basischen Salze verbunden ist.

Es würde hier zu weit führen, die vielen Gründe und Gegengründe zu erörtern, welche für die eine und für die andere Ansicht angeführt worden sind; ich werde hierauf an anderer Stelle in ausführlicher Weise zurück kommen. Thatsache ist, dass trotz der zum Theile überzeugenden Gründe, die für die Formel Ca O Cl_2 bez. $\text{Ca} < \text{O}^{\text{Cl}} \text{Cl}$ für die „bleichende“ Chlorverbindung als solche und gegen die Annahme des Vorhandenseins von freiem Chlorcalcium neben unterchlorigsaurem Kalk angeführt worden sind, bis in die neueste Zeit die beiden prinzipiell verschiedenen Ansichten in vielen Lehrbüchern, wenn auch mit manchen Einschränkungen und Zusätzen, nebeneinander angeführt erscheinen. Es mag dies zum Theil darauf zurückzuführen sein, dass auch mit der Annahme der Odling'schen Formel ein sehr wichtiger Umstand, nämlich die Natur des in jedem Chlorkalk vorkommenden nicht chlorirten Kalks unaufgeklärt blieb, andererseits auch die Frage nach dem Wassergehalte des Chlorkalks, nach seinem „Constitutionswasser“, in durchaus nicht befriedigender Weise gelöst war.

Auch Ostwald hält die Frage für nicht entschieden und bemerkt darüber in seinem Buche „Grundlinien der anorganischen Chemie“ 1900 p. 527 Folgendes: „Der Chlorkalk kann als ein Gemenge oder eine Verbindung von Calciumhypochlorit und Calciumchlorid aufgefasst werden, der nach der Formel $2 \text{Ca O} + 2 \text{Cl}_2 = \text{Ca Cl}_2 + \text{Ca}(\text{O Cl})_2$ oder $\text{Ca O} + \text{Cl}_2 = \text{Ca} < \text{O}^{\text{Cl}} \text{Cl}$ entsteht und zusammengesetzt ist. Es haben mannigfaltige Discussionen darüber stattgefunden, welcher von beiden Formeln der Vorzug zu geben sei, doch ist eine Entscheidung nicht erfolgt. Dies hängt damit zusammen, dass man in Verlegenheit wäre, anzugeben, in welchem wesentlichen Punkte sich zwei Verbindungen, die nach den beiden Formeln zusammengesetzt sind, unterscheiden würden.“ In einer Fussnote bemerkt Ostwald weiter: „Ein Unterschied würde nachzuweisen sein, wenn man zeigen könnte, dass zwischen dem Chlorkalk und einem Gemenge aus beiden Salzen Unterschiede welcher Art, z. B. der Lösungswärme, beständen. Indessen ist das Calciumhypochlorit im reinen Zustande kaum bekannt.“

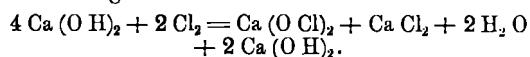
Was nun die beiden angegebenen Gleichungen für die Bildung des Chlorkalks anbelangt, so habe ich schon in meiner früheren Arbeit bemerkt, dass die Annahme der Bildung von Chlorkalk aus nicht hydratisirtem Calciumoxyd den Thatsachen wohl zweifellos nicht entspricht, abgesehen davon, dass auch

das Vorhandensein von nicht chlorirtem Kalk im Chlorkalk in den gemachten Angaben nicht berücksichtigt wird.

Bei der Entscheidung der Frage, ob im Chlorkalk freies Chlorcalcium neben Hypochlorit vorhanden ist oder nicht, handelt es sich, wie auch Ostwald bemerkt, darum, festzustellen, ob und inwiefern sich fester Chlorkalk von einem Gemische von Chlorcalcium und Hypochlorit unterscheidet. Hierzu ist aber, wie ich denke, weder der Nachweis eines Unterschiedes der Lösungswärme, noch, wie v. Tiesenholz meint, eine Moleculargewichtsbestimmung unbedingt erforderlich. — Dass ein Unterschied zwischen Chlorkalk einerseits und einem Gemische von Chlorcalcium und Calciumhypochlorit andererseits besteht, glaube ich sowohl in meiner früheren Arbeit, wie auch oben bei Besprechung der v. Tiesenholz'schen Anschauung schon genügend hervorgehoben zu haben und will dies im Folgenden noch genauer präzisiren.

Wenn ich den von mir dargestellten Chlorkalk von der Formel $\text{Ca O} \cdot \text{Ca} < \text{O}^{\text{Cl}} \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ im Sinne der Gleichung:

$2 \text{Ca}(\text{O H})_2 + 2 \text{Cl}_2 = \text{Ca}(\text{O Cl})_2 + \text{Ca Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ auszudrücken versuche, so erhalte ich (gleichgültig, ob ich die Reaction nach v. Tiesenholz als umkehrbar auffasse oder nicht) die Gleichung:



Wenn ich jetzt schon die Annahme v. Tiesenholz's mache, dass das Calciumhypochlorit wasserfrei ist, — es wäre dies keineswegs ganz sicher, da die von Kingzett dargestellte, reine Verbindung, das krystallisierte Calciumhypochlorit, vier Moleküle Krystallwasser enthalten soll —, so sollte, wie schon oben angegeben, das vorhandene Chlorcalcium zwei Moleküle Wasser gebunden enthalten, welche erst beim Erhitzen über 200° entweichen dürften. Die von mir experimentell gefundenen Thatsachen schliessen, wie ich bereits bei der Besprechung der v. Tiesenholz'schen Ansicht des Näheren auseinandergesetzt habe, dies vollständig aus, indem die Hälfte des vorhandenen Wassers, also jene zwei Moleküle Wasser, die ausser dem im (nach der früheren Anschauung noch vorhandenen) Kalkhydrate noch enthaltenen Wasser in dem Producte sich vorfinden, schon unter 100° bez. im Exsiccator über Schwefelsäure vollständig entfernt werden können. Die Annahme von freiem Chlorcalcium neben unterchlorigsaurem Kalk im festen Chlorkalk gestattet aber auch in keiner Weise eine Erklärung für das gänzlich verschiedene Verhalten dieses von mir hergestellten Chlorkalks.

kalks (1) von jenem der höherprozentigen Chlorkalktypen beim Erhitzen im trocknen Luftstrom. Sie giebt keinerlei Erklärung für den Umstand, dass dieser Chlorkalk (1) sich hierbei blos unter Abgabe von Sauerstoff zersetzt, während die höherprozentigen Chlorkalke neben Sauerstoff auch Chlor in bestimmten Verhältnissen abgeben. Würde jeder Chlorkalk gleiche Theile Chlorcalcium und unterchlorigsäuren Kalk enthalten, dann wäre ein solcher Unterschied eben nicht möglich. Endlich sind die bei Annahme der theilweise modifizirten Balard'schen Formel von verschiedenen Forschern aufgestellten Ansichten über die Ursache des Vorkommens und die Natur des ungechlorten Kalks im Chlorkalk ebenso unbefriedigend, wie die mit der Annahme der Odling'schen Formel als solchen aufgestellten und von mir grundsätzlich widerlegten „Umhüllungshypothesen“ schon ans dem Grunde, weil sie, abgesehen von prinzipiellen Fehlern, die Bildung der von mir hergestellten und nach bestimmten Formeln zusammengesetzten, verschiedenen sechs Chlorkalktypen in keiner Weise erklären. Letztere, sowie das bei denselben untersuchte Verhalten in der Wärme, die Feststellung der Natur des in ihnen enthaltenen Constitutionswassers, sowie ihr Verhalten gegen Kohlensäure weisen darauf hin, dass freies Chlorcalcium im festen Chlorkalk nicht vorhanden ist, sondern dass das gesammte Chlor des Chlorkalks (abgesehen von den durch Nebenreaktionen entstandenen, geringen Mengen Chlorid und Chlorat) in Form der Verbindungen $2n \text{Ca} < \text{O} \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaO} \cdot \text{Ca} < \text{O} \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ enthalten ist, der Prozess der Chlorkalkbildung mit Annahme dieser Verbindungen nach den von mir aufgestellten Gleichungen vor sich geht.

Zum Schlusse will ich bezüglich der v. Tiesenholz'schen Ansicht noch erwähnen, dass er die Umkehrbarkeit der Reaction bei der Chlorkalkbildung und die dadurch bedingte Unmöglichkeit, einen Chlorkalk mit theoretischem Chlorgehalt darzustellen, darauf zurückführt, dass bei der Bereitung von Chlorkalk die unterchlorige Säure als Product der Hydrolyse von Chlor zudem in Gegenwart geringer Mengen Wasser auftritt und mit Chlorcalcium Chlor rückbildet, in gleicher Weise wie er dies bei den entsprechenden Alkaliverbindungen annimmt. Foerster²²⁾ bemerkte dagegen, dass die Reaction zwischen Natronlauge und Chlor in wässriger Lösung vollständig verläuft, also nicht zu einem Gleichgewichte führt. Derselbe weist weiter dar-

auf hin, dass das Hypochlorit im kleinen Umfange der Hydrolyse unterliegt, letztere aber bei der Herstellung festen Chlorkalks naturgemäß eine ganz andere Rolle spielt als in Lösung, entsprechend den Unterschieden heterogenen und homogenen Gleichgewichts. Die hierauf bezüglichen Hinweise v. Tiesenholz's, welchen Foerster nicht entgegentreten will, zeigen aber nach ihm schon, dass die Vermuthung, bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Natriumchlorid spielt der Vorgang $\text{NaCl} + \text{HOCl} = \text{NaOH} + \text{Cl}_2$, eine Rolle, falsch ist. Die von v. Tiesenholz in seiner zweiten Mittheilung zum Theile gegen diese Foerster'sche Ansicht angegebenen Versuche brauche ich vorläufig nicht weiter in Discussion zu ziehen, da dies nach den von mir gegen seine Ansicht vorgebrachten prinzipiellen Gründen für den hier besprochenen Gegenstand von secundärem Interesse ist.

Chemisch-technolog. Laboratorium der K. K. Technischen Hochschule Brünn.

Misch-, Trenn- und Schüttelmaschine.

Von Prof. Dr. C. Kippenberger.

Der neue Apparat dient, wie dies der Titel bereits andeutet, verschiedenen Zwecken:

a) zum Mischen und Ausschütteln specifisch verschiedener schwerer Flüssigkeiten und zum Mischen wie zum Extrahiren von trocknen, gepulverten Substanzen,

b) zur Trennung specifisch verschiedener schwerer Flüssigkeiten, auch solcher, die sich in einem emulsionsartigen Zustande befinden, und

c) zum gleichmässigen Schütteln und Bewegen von Flüssigkeitsschichten.

Sämtliche Aufgaben ergeben sich in der analytischen Praxis recht häufig. Speciell für diese Art der Verwendung ist der Apparat in der hier zu beschreibenden Gestalt gebaut worden; in grösserer und etwas modifizierter Form ist seine Verwendung jedoch auch in der Technik vorgesehen.

Es mangelt dem Laboratorium weder an Schüttelapparaten, noch an Centrifugen, und unter der grossen Anzahl der zur Erfüllung der einen der beiden Aufgaben beschriebenen Apparate haben sich einige derselben auch zweckdienlich erwiesen. Die neue Maschine sollte ehedem lediglich zu einer speciellen Arbeitsleistung verwendet werden; sie hat sich aber bereits so mannigfaltig bewährt, dass ich annehmen darf, die Beschreibung derselben werde auch weiteren Kreisen von gelegentlichem Nutzen sein.

²²⁾ loc. cit.