

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 31.

Die Bildung des Chlorkalks unter Zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes.

Von F. Winteler¹⁾

Wie bekannt, ist die Darstellung von Chlorkalk eine der ältesten chemischen Operationen, welche in der anorganischen Grossindustrie in Verwendung sind. Etwa 100 Jahre sind es nun schon her, seit Chlor zur Erzeugung des bekannten Bleichmittels zum ersten Male über Kalkhydrat geleitet wurde. Nichts ist auch einfacher, wie auf diese Weise ein Product zu erhalten, welches bleichende Wirkung ausübt.

Zur Erzeugung eines hochprozentigen Chlorkaltes, bei gleichzeitig bester Ausnützung von Kalk und Chlorgas, müssen nun allerdings eine Reihe von Bedingungen beachtet und eingehalten werden. Die Reinheit des Kalkhydrates, sein Wassergehalt, die Temperatur während der Reaction, sowie Verunreinigungen des Chlors mit anderen Gasen sind Factoren, welche stets eine bedeutende Rolle spielen.

Es ist selbstverständlich, dass die Wirkungen dieser verschiedenen Bedingungen schon längst eingehend untersucht worden sind. Wenn wir die einschlägige Litteratur zu Rathe ziehen, so finden wir seit langen Jahren ein derartig reichhaltiges Material zusammengetragen, dass man sich wundern kann, wie ein scheinbar so einfacher Process überhaupt einen derartigen Aufwand geistiger und experimenteller Thätigkeit erfordern kann. Sie finden mit solchen Untersuchungen die Namen von Männern verknüpft, welche in unsern Fachkreisen besten Klang haben. Ich erwähne unter diesen in chronologischer Reihenfolge Scheele, Berthollet, Davy, Kolbe, Hurter und Lunge.

Es ist nun ein eigenes Ding zu sehen, wie trotz alledem das Thema der Bildung und Constitution des Chlorkaltes nicht zur Ruhe kommen will. In früheren Jahren löste eine Streitschrift die andere ab und es geht auch heute noch kaum ein Jahr, in welchem nicht ein neuer Beitrag geliefert

¹⁾ Vortrag, gehalten in der Versammlung der Bezirksvereine „Frankfurt“ und „Oberrhein“ des Vereins deutscher Chemiker in Darmstadt am 21. Juni 1902.

wird. Erst vor Kurzem war wieder in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ die schöne Experimentaluntersuchung von Ditz zu lesen, welche eine neue Ansicht über die Constitution des Chlorkaltes brachte.

Wenn ich nun heute Ihnen wiederum eine neue Auffassung über die Bildung des Chlorkaltes darlegen möchte, so mag es scheinen, als wolle ich Eulen nach Athen tragen. Aber in der Meinung, dass Versammlungen auch zu Discussionen Anlass geben sollen, und da ich annehme, dass eine solche am Ende des Vortrages noch etwas mehr Licht in die Sache bringen wird, wie es mein Vortrag kann, so glaube ich der Allgemeinheit doch nützen zu können, indem ich das Thema unter einem Gesichtspunkt betrachte, der bisher noch nicht zur Geltung kam.

Angeregt wurde ich zur vorliegenden Frage bei Untersuchung der Eigenschaften von elektrolytischem Chlorgase, welches zur Chlorkalldarstellung dienen sollte. Die Eigenschaften von elektrolytischem Chlorgase zur Chlorkalldarstellung sind nur wenig günstige. Wird Kalkhydrat ohne Beachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln mit elektrolytischem Chlorgas behandelt, so ergibt sich in den meisten Fällen eine unansehnliche, graue Masse, welche schmierig ist und nur einen geringen Gehalt an aktivem Chlor in Form von Hypochlorit aufweist, dagegen einen um so grösseren an Chlorat und Chloridchlor. Suchen wir nach den Ursachen dieses Verhaltens, so können wir dieselben auf einen mehr oder weniger hohen Gehalt an Kohlensäure zurückführen.

Die Kohlensäure stammt aus den als Anoden verwendeten Kohlenelektroden, welche letztere durch naszierendes Chlor resp. nasc. Sauerstoff während der Elektrolyse angegriffen werden und dem entweichenden Chlor ihr Oxydationsproduct in Form von Kohlensäure beimengen. Dieser Kohlensäuregehalt kann recht beträchtliche Werthe erreichen, die unter Umständen bis zu einem Viertel des Gesamt-Chlorvolumens ansteigen. Der Kohlensäuregehalt wird um so grösser, je schlechter gebrannt die Kohlenelektroden sind, je höher der Gehalt an Ätzalkali im Kathodenraum getrieben wird, und außerdem ist derselbe abhängig von der Durchlässigkeit der Diaphragmen und der Höhe der Temperatur im Bade.

Wie schädlich auch die Kohlensäure unter Umständen ist, so bleibt es trotzdem möglich, bei Auswahl geeigneter Bedingungen einen Chlorkalk von 36 Proc. activem Chlor zu erzeugen, ohne dass man die Kohlensäure aus dem Gase entfernen müsste.

Fragen wir uns nach den Bedingungen, unter welchen sich Kalkhydrat mit kohlensäurehaltigem Chlor zu Chlorkalk umwandeln lässt, so muss in erster Linie bekannt sein, wie ein höchstprozentiger Chlorkalk mit dem reinen Gase erhalten wird.

Aus der reichhaltigen Litteratur über die Bedingungen, unter denen diese Operation am besten verläuft, können als sicheres Resultat vieler sich oft widersprechender Angaben aus früheren Jahren folgende drei von Lunge festgestellten Hauptpunkte betrachtet werden:

1. Das Kalkhydrat muss möglichst hochprozentig, d. h. frei von anderen mineralischen Bestandtheilen und auch von Carbonat sein.
2. Ein grösserer Überschuss von Wasser ist zu vermeiden und soll nicht über 5 Proc. betragen.
3. Die Chlorirungstemperatur soll nicht zu tief, aber auch nicht über 60° liegen und wird am besten ungefähr auf 40° gehalten.

Lunge's Handbuch der Soda-industrie giebt über eine Reihe von Einzelheiten dankenswerthe Auskunft.

Alle bisherigen Untersuchungen sind von der Annahme ausgegangen, dass es das gasförmige Chlor ist, welches mit dem Kalk in Reaction tritt. Unter dieser Voraussetzung glaubt auch Lunge, dass die Constitution von festem und von flüssigem Chlorkalk eine verschiedene sei. Es ist dies auch thatsächlich, wie später gezeigt wird, der Fall, aber nur insofern, als bei verschiedenem Wassergehalt auch verschiedene hydrolytische Spaltproducte entstehen. Dem gleichen Grunde ist es auch zuzuschreiben, dass verschiedene Autoren, unter ihnen auch Lunge, der Meinung sind, dass ein unvollständig gelöschter Kalk chlorirbar sei, während andere wiederum behaupten, dass sich wasserfreies Kalkhydrat oder Ätzkalk nicht chloriren lasse.

Da dieser Punkt sehr wichtig schien und ich die Bemerkung machen konnte, dass electrolytisches Chlorgas, welches kohlensäurehaltig war, um so besseren Chlorkalk gab, je wasserfreier das Gas selbst und auch das Kalkhydrat war, so stellte ich hierüber genaue Versuche an. Die ersten Resultate schienen auch zu bestätigen, dass wasserfreies Kalkhydrat sich chloriren lasse, denn Kalk, welcher unvollständig gelöscht wurde, gab bei

Behandlung mit trockenem Bombenchlor unter starker Wärmeentwickelung Chlorkalk. Der Gehalt an activem Chlor stieg mit steigendem Gehalt des Ätzalkes an Kalkhydrat. Meine Resultate sind ähnlich denjenigen, welche Schäppi in Lunge's Laboratorium erhielt.

Es ergab sich beispielsweise:

Wassergehalt	actives Chlor
7,4 Proc.	8,2 Proc.
9,8 Proc.	13,4 Proc.
12,1 Proc.	17,2 Proc.

Diese vorerst erhaltenen Resultate berechtigten aber noch nicht zu einem definitiven Schlusse. Es war die Möglichkeit vorhanden, dass in unvollständig gelöschem Kalk doch noch freies Wasser, das noch nicht zur Einwirkung gekommen war, vorhanden sein könnte. Würde diese Möglichkeit zur Gewissheit, so könnten auch die Widersprüche früherer Arbeiten ihre Erklärung finden. Um zu dieser Gewissheit zu gelangen, wurde nun Ätzkalk mit soviel Wasser abgelöscht, dass ein dicker Brei entstand. Die Masse wurde dann in einer Flasche mit engem Abzugsrohr mehrere Stunden im Trockenschrank auf 120° erhitzt, um sämmtliches überschüssige Wasser zu entfernen und um dadurch ein völlig trockenes Kalkhydrat zu erhalten. Dieses letztere giebt das chemisch gebundene Wasser bei dieser Temperatur noch nicht ab.

Wurde dieses vollkommen trockene Kalkhydrat unter den nötigen Kautelen in eine Glasküvette gefüllt und mit — durch Schwefelsäure nochmals getrocknetem — Bombenchlor behandelt, so trat absolut keine Chlorirung ein, wie lange auch das Chlor damit in Beührung blieb. Ein Thermometer, welches die Temperaturänderung anzeigen sollte, blieb constant und nach dem Vertreiben des überstehenden Chlors durch völlig trockene Luft war weder Chlorid, noch Hypochlorit, noch Chloratchlor in dem so behandelten Kalkhydrat nachzuweisen. Die Chlorirung begann aber sofort, als ein Tropfen Wasser dem Kalkhydrat zugesetzt wurde.

Es ist demnach der Beweis erbracht, dass völlig trockenes Chlor auf völlig trockenes Kalkhydrat nicht einzuwirken vermag. Das Resultat entspricht den Ansichten von Graham, Tschingjangjang und Fricke und Reimer, welche das Resultat behaupten, den Versuch allerdings nicht in der Weise ausgeführt haben. Im Gegensatz zu meinen Versuchsergebnissen steht aber ihre Ansicht, dass unvollständig gelöschter Kalk nicht chlorirbar sei, da dieser, wie ja gezeigt, freies Wasser enthalten kann und dann auch chlorirungsfähig ist. Die in Lunge's Laboratorium ausgeführte Arbeit von Schäppi (Dissertation, Zürich 1882) giebt an, dass ein Ätzkalk mit 6,5 Proc.

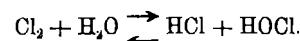
Wassergehalt schon einen Chlorkalk von 9,06 Proc. aktivem Chlor gebe. Das Resultat, welches, wie früher erwähnt, auch ungefähr meinen Versuchsresultaten entspricht, ist also durch die Gegenwart von freiem Wasser erklärt. Da Chlor sehr schwer zu trocknen ist, so wäre es außerdem noch möglich, dass das von Schäppi verwendete Gas nicht vollkommen von jeder Feuchtigkeit befreit war, während ich das heute bequem erhältliche wasserfreie Bombenchlor verwenden konnte.

Constatirt ist, nicht nur durch einen, sondern durch viele Versuche, dass freies Wasser bei der Bildung des Chlorkalks eine wichtige gewissermaassen katalytische Rolle spielt. Chlorgas wirkt also nicht direct auf Kalkhydrat ein, sondern bildet mit Wasser zuerst ein Intermediärproduct, welches die Fähigkeit, weiterhin mit Kalkhydrat den Chlorkalk zu bilden besitzt.

Wir kommen also auf die Eigenschaften dieses Intermediärproductes, nämlich des Chlorwassers, zu sprechen.

Über die Constitution dieses letzteren ist nun auch schon wieder viel gestritten worden. Eine schon alte Auffassung nimmt an, dass das Chlorwasser aus unterchloriger Säure, Salzsäure und überschüssigem Chlor bestehe, welche sich — im Sinne des in damaliger Zeit allerdings noch unbekannten Massenwirkungsgesetzes — das Gleichgewicht halten. Göpner schon hat die Thatsache des Vorhandenseins von unterchloriger Säure nachgewiesen, indem er die Wolter'sche Reaction benutzte. Enthielte nämlich Chlorwasser nur Chlor und keine unterchlorige Säure, so dürfte beim Schütteln desselben mit Quecksilber nur Quecksilberchlorür sich bilden, während es, wenn aus Salzsäure und unterchloriger Säure bestehend, Quecksilberoxychlorid oder vielmehr das Zersetzungssproduct desselben mit Wasser, nämlich Quecksilberchlorid, bilden müsste. Den Versuch hat nun Göpner ausgeführt und gefunden, dass sich Quecksilberchlorid bildet, welches durch Zinnchlorür oder andere Reagentien nachgewiesen werden kann. Quantitativ lässt sich allerdings der Versuch nicht ausführen, da ein Theil des schon gebildeten Chlorids durch das überschüssige Quecksilber wieder zerstört und in Chlorür übergeführt wird. Schon vor Göpner hatte Millon im Jahre 1849 nachgewiesen, dass geringe Mengen von unterchloriger Säure bei mittlerer Temperatur neben Salzsäure existiren können. Die Leitfähigkeit des Chlorwassers spricht ebenfalls für das Vorhandensein von Salzsäure und damit auch für die Anwesenheit von unterchloriger Säure, außerdem noch weitere physikalisch-chemische Thatsachen.

Im Chlorwasser haben wir also eine hydrolytische Spaltung des Gases anzunehmen und es existirt ein Gleichgewichtszustand:



Bei Einwirkung von feuchtem Chlor auf Kalkhydrat — oder von trockenem Chlor auf feuchtes Kalkhydrat — sind die beiden Componenten — die stark dissociirte Salzsäure und die wenig dissociirte unterchlorige Säure — die eigentlichen Reagentien. Die Bildung des Chlorkalks beruht also auf der Summe der Wirkungen jeder einzelnen. Die Reactionsgeschwindigkeit jeder setzt sich wieder zusammen aus Factoren, welche gegeben sind durch Concentration, hauptsächlich der Hydroxyl- und Wasserstoffionen und der Temperatur.

Die Salzsäure, welche zuerst reagiren wird, kann aus Kalkhydrat nur Calciumoxochlorid und Calciumchlorid unter Wasserabspaltung bilden. In dem Maasse, wie sie sich mit Kalk absättigt, wird auch unterchlorige Säure neugebildet und was dann sonst noch eintritt, das sind die Reactionen der unterchlorigen Säure, theils mit dem ursprünglichen Kalkhydrat, theils mit den Einwirkungsproducten der Salzsäure auf Kalkhydrat, also den eben genannten Verbindungen Ca Cl_2 und $\text{Ca} <^{\text{OH}}_{\text{Cl}}$. Das Product, das wir Chlorkalk nennen, kann also bestehen aus den Verbindungen:

I. $\text{Ca} <^{\text{OH}}_{\text{Cl}}$ neben $\text{Ca} <^{\text{OCl}}_{\text{OH}}$ und im Absättigen begriffener freier HClO neben einem grossen Überschuss von Kalkhydrat,

II. oder $\text{Ca} <^{\text{Cl}}_{\text{Cl}}$ neben $\text{Ca} <^{\text{OCl}}_{\text{OCl}}$ und freier HClO und Kalkhydrat,

III. aus Umwandlungsproducten dieser wie $\text{Ca} <^{\text{OCl}}_{\text{Cl}}$ neben Kalkhydrat und noch im Absättigen begriffener HClO .

Der nach Gleichung I angegebene Process wird bei Beginn der Chlorirung eintreten, so lange ein grosser Kalküberschuss in der Kammer ist. Process II tritt ein bei zu rascher Chlorirung oder in späteren Phasen.

Prinzipiell sind wir aber von früheren Auffassungen über die Constitution und Bildung des Chlorkalkes insofern abgewichen, als wir die Einwirkung zweier Säuren an Stelle derjenigen des einheitlichen Gases setzen.

Da die unterchlorige Säure selbst, wie auch ihre Salze sich leicht in Chloridchlor und Sauerstoff oder auch in Chloridchlor und Chloratchlor umwandeln lassen, so werden unter Umständen, welche diesen Umwandlungen günstig sind, weitere secundäre Re-

actionen vor sich gehen. Es wird Bedingungen geben, welche eine Zersetzung des Chlorkalks unter Sauerstoffentwicklung begünstigen, wieder andere, unter denen eine Chloratbildung eintritt.

Vorerst mögen, bevor auf diese Veränderungen eingegangen wird, noch die Einwirkungen der unterchlorigen Säure bei der Bildung von Hypochloriten kurz besprochen werden. Dass sich bei der Einwirkung auf Kalkhydrat die Verbindungen $\text{Ca} < \text{OH} \text{OCl}$ und $\text{Ca} < \text{OCl}$ bilden, ist ohne Weiteres klar. Die Einwirkung von unterchloriger Säure auf basisches Calciumchlorid hat Kraut in Liebig's Annalen 1882 näher studirt. Interessant ist, dass dieses Calciumoxychlorid nicht nur als Intermediärproduct bei der Bildung des Chlorkalks angenommen zu werden braucht, sondern, dass sich solches auch im fertigen guten Chlorkalk finden lässt.

Wird nämlich fester Chlorkalk in Wasser gelöst, so bildet sich stets bei grösserer Verdünnung ein voluminöser flockiger Niederschlag, der aussieht, als ob er eben aus einer Verbindung ausgeschieden worden wäre. Schäppi hat in Lunge's Laboratorium diesen Rückstand untersucht und constatirt, dass derselbe grösstenteils aus Kalkhydrat besteht. Eine Analyse ergab z. B.:



Wasser als Hydrat = 14,4

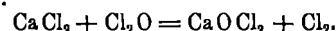
Folgerungen über die Herkunft dieses Kalkhydrates zieht jedoch Schäppi nicht, sondern begnügt sich mit der Thatsache, den unlöslichen Rückstand beim Auflösen des Chlorkalks — nach gutem Auswaschen — als Kalkhydrat nachgewiesen zu haben.

Betrachten wir nun die Eigenschaften des basischen Calciumchlorids. Dasselbe bildet lange, federähnliche, weisse Krystalle, welche sich mit Wasser in Folge von Hydrolyse zersetzen, indem sich neutrales CaCl_2 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bildet. Je grösser die Verdünnung, um so grösser ist auch die Zersetzung. Es findet bei dieser Zersetzung ein starkes Aufquellen statt und das ausgeschiedene Kalkhydrat sieht ebenso aus, wie dasjenige, welches sich in einer verdünnten Chlorkalklösung findet. In concentrirter Chlorcalciumlösung lässt sich dasselbe unzersetzt umkrystallisieren.

Kingzett hat nun vor über 20 Jahren — in der Annahme, dass Chlorkalk ein einheitlicher Körper sei — Versuche angestellt, um Chlorkalk als krystallisierte Verbindung zu erhalten. Er liess eine filtrirte Chlorkalklösung in einer Kältemischung gefrieren und die entstandene feste Masse auf einem Filter auftauen, wodurch er federähnliche fast

25 mm lange Krystalle erhielt, welche nichts Anderes als Calciumoxychlorid gewesen sein können. Ich habe deshalb den Versuch mit Chlorkalk von verschiedener Provenienz öfter wiederholt. Aus völlig concentrirter Chlorkalklösung lassen sich in der That beim Abkühlen in einer Kältemischung leicht federähnliche Krystalle erhalten, welche beim Auswaschen mit concentrirter Chlorcalciumlösung um so weniger Hypochlorit enthalten, je länger das Nachwaschen gedauert hat, und schliesslich kaum mehr auf Hypochlorit reagiren. Beim Verdünnen mit Wasser aber bildet sich aus diesen Krystallen voluminöses Kalkhydrat. Vorerst ist diese Constatirung wichtig, weil sie beweist, dass Salzsäure auf Kalkhydrat eingewirkt hatte unter Bildung von basischem Chlorid, eventuell auch von unterchloriger Säure auf Kalkhydrat unter Bildung von basischem Calciumoxychlorid. Sodann beweist sie, dass eine einheitliche Formel dem Chlorkalk nicht gegeben werden kann und dass die Umhüllungstheorie allein auch nicht die alkalische Reaction im Chlorkalk erklärt. Dagegen bestätigt sie die neue Auffassung, denn wenn Calciumoxychlorid sich im Endproduct — dem fertigen Chlorkalk — nachweisen lässt, so muss solches auch als Intermediärproduct vorhanden sein. Unterchlorige Säure wirkt also im Laufe des Chlorirungsprocesses auch auf Calciumoxychlorid ein. Der Nachweis, dass sich beim Überleiten von unterchloriger Säure über Calciumoxychlorid ein Bleichkalk bildet, ist übrigens schon von Kraut erbracht worden, welcher auf diese Weise ein Product von 13 Proc. activem Chlor erhielt.

Es wäre nun noch eine eventuelle Einwirkung von unterchloriger Säure auf neutrales Calciumchlorid zu erwähnen. Lunge und Näf fanden, dass reines Chlorcalcium beim Überleiten von unterchloriger Säure eine grosse Menge davon aufnimmt und dass sich auf diese Weise ein Chlorkalk bildet, der kein überschüssiges Kalkhydrat resp. Calciumoxychlorid, wie der gewöhnliche Chlorkalk, enthält, dagegen, wie selbstverständlich, viel überschüssiges Chlorcalcium. Sie wiesen damit nach, dass Calciumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur von unterchloriger Säure in ganz erheblichem Maasse zersetzt wird nach folgendem von ihnen angegebenen Schema:



Die Analyse der Gase zeigte ganz deutlich, wie das Cl_2O des eintretenden Gases beim Austritte grossentheils in freies Chlor verwandelt war. Zur Erklärung der Chlorbildung wird von ihnen angenommen, dass ein Atom Chlor aus CaCl_2 durch unter-

chlorige Säure als Salzsäure verdrängt wird:



und dass die verdrängte Salzsäure mit überschüssigem Chlormonoxyd freies Chlor bildet.

Nach v. Tiesenholz (Journ. pract. Chemie 1901) könnte die obige, von Lunge angegebene Reaction einfacher erklärt werden durch die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Calciumchlorid unter Bildung von Ätzkalk, der mit dem frei werdenden Chlor sich zu Chlorkalk verbindet, zum Theil auch wahrscheinlich mit unterchloriger Säure Calciumhypochlorit bildet. Nach den Analysen von Lunge enthält aber das erhaltene Product keine merklichen Mengen von freiem Ätzkalk. Es muss deshalb, wie sich später zeigen wird, auch Chloratbildung eingetreten sein.

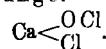
Im Lichte des eben Gesagten können wir rasch die von den verschiedenen Autoren als Constitutionsformeln für Chlorkalk aufgestellten Formeln betrachten. Sie finden in Lunge's Handbuch der Soda-industrie folgende:

Fresenius (Annal. Chem. Pharm. 118, 317):
 $\text{Ca(OCl)}_2 + \text{CaCl}_2, 2\text{CaO} + 4\text{H}_2\text{O}$

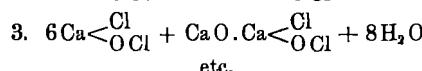
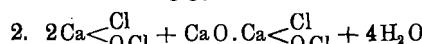
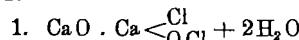
Kolb (Compt. rend. 65, 530):
 $2\text{CaOCl}_2, \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$

Stahlschmidt (Polyt. Journ. 221, 243, 335):
 $2\text{CaHClO}_2 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Odling und Lunge:



Sodann in Zeitschrift für Anorg. Chemie 1901, 7 Ditz:



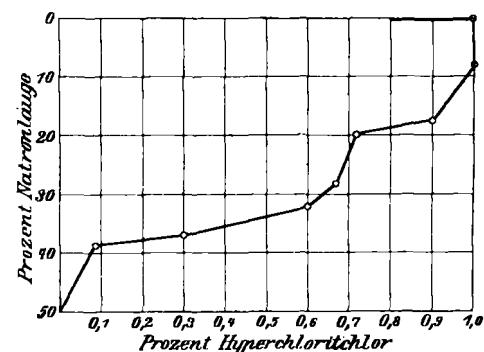
Bei Kritisirung dieser Formeln ist der Grundsatz anzuwenden, dass alle Reactionen, die möglich sind, auch eintreten müssen, und so dürfen auch alle angegebenen Verbindungen in dem Product, das wir Chlorkalk nennen, vorkommen. In ausschliesslicher Anwendung einer einzigen dürften sie aber auch alle falsch sein, deshalb weil Chlorkalk nicht als ein einheitlicher Körper anzusprechen ist. Die stets im Chlorkalk nachzuweisende Alkalität muss in den Formeln berücksichtigt werden.

Wenden wir uns nun noch kurz zu den Bedingungen, welche die

Zersetzung von Chlorkalk, also von Hypochloriten herbeiführen. Eine dieser Zersetzung besteht in dem Übergang in Chlorid unter Sauerstoffentwicklung. Diese

Zersetzung tritt in stark alkalischer Lösung bei höherer Temperatur — also bei grosser Hydroxylconcentration ein. Die Bedingungen hierzu sind in Chlorkalkkammern beim Beginn des Überleitens von reinem Chlor über frisches und stark angefeuchtetes Kalkhydrat gegeben. Es bildet sich eine verhältnismässig concentrirtre Kalkhydratlösung, welche unter starker Wärmeentwicklung — da ja Bildung von Wasser eintritt — mit Salzsäure und unterchloriger Säure reagirt. Eine allzu übermässige Hydroxylconcentration ist allerdings nicht möglich, weil Kalkhydrat in Wasser sehr schwer löslich ist. Mit dieser Eigenschaft erklärt sich auch die Thatsache, dass Kalkhydrat sich unter allen Basen am besten zur Bildung von Hypochloriten eignet. Immerhin tritt beim Überleiten von concentrirtem reinem Chlor über frisches Kalkhydrat doch schon die Sauerstoffentwicklung ein. Wird der Versuch in einer Chlorkammer ausgeführt, so lässt sich beim Austrittsrohr ein glimmender Spahn durch den entweichenden Sauerstoff leicht zur Entzündung bringen. Durch geringeren Wassergehalt des Kalkhydrates, durch Verdünnen des Chlors mit Luft, welche die Reactionsgeschwindigkeit herabsetzt und die Wärme abführt, sowie durch Kühlung der Aussenwände der Kammer lässt sich die Temperatursteigerung und damit die Hydroxylconcentration verringern und gleichzeitig reducirt sich auch die Sauerstoffentwicklung auf ein Minimum.

In welcher Weise starke Alkalität und hohe Temperatur die Hypochloritzersetzung unter Sauerstoffentwicklung veranlassen, zeigt die untenstehende Curve.



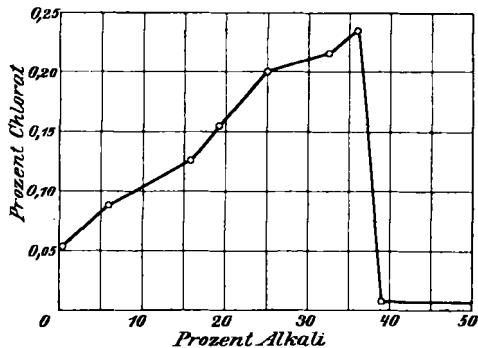
Curve I. Einfluss der Hydroxylconcentration auf die Zersetzung von Hypochlorit.

Die dieser Curve zu Grunde liegenden Daten sind folgende:

Zu je 50 ccm einer Natronlauge, deren Gehalt als Ordinate aufgetragen ist, wurde soviel Chlorkalk gegeben, dass in jeder Lösung ein Prozent actives Hypochloritchlor vorhanden war. Es wurden darauf alle Lösungen während einer halben Stunde gleich-

mässig auf 100° erhitzt und dann der nach dieser Zeit verbliebene Rest im Hypochlorit-chlor mit arseniger Säure bestimmt. Man sieht deutlich die steigende Zersetzung mit steigender Hydroxylconcentration, sobald ein Maximum überschritten ist.

Hier ist es wohl auch am Platze, darauf hinzuweisen, dass Lehrbücherangaben, wonach Chlorate durch Einleiten von Chlor in concentrirte heisse Alkalilauge erhalten werden sollen, nicht ganz zutreffend sind; denn der Zerfall der Hypochlorite findet mit steigendem Alkali in Sauerstoff und Chloridchlor statt und nicht in Chlorat und Chlorid. Bei 50 Proc. Alkalilösung ist die Sauerstoffentwicklung sogar der allein vor sich gehende Process, wie es die nachstehende Curve verdeutlicht.



Curve II. Gehalt an activem Chloratchlor.

Die diesen Curven zu Grunde liegenden Daten sind folgende:

Nach halbstündigem Kochen der ursprünglich 1 Proc. actives Hypochloritchlor enthaltenen Lösungen enthielten dieselben nach dem Auffüllen auf das ursprüngliche Volumen:

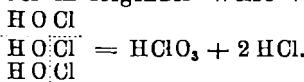
Gehalt Na OH Proc.	Hypochlorit- chlor Proc.	Chloratchlor Proc.	Summe Proc.
50,47	—	—	—
38,10	0,077	—	0,077
35,87	0,294	0,236	0,53
32,54	0,6	0,21	0,8
26,4	0,71	0,19	0,9
18,94	0,72	0,16	0,88
16,85	0,90	0,13	1,0
6,97	1,04	0,07	1,11
2,61	1,03	0,05	1,08
1,77	1,04	0,05	1,09
1,18	1,02	0,06	1,08

Statt dass nach dem Kochen ebenfalls wie ursprünglich 1 Proc. actives Hypochloritchlor und also bei 100-prozentiger Umwandlung in Chlorat auch 1 Proc. actives Chloratchlor plus der ursprünglich vorhandenen 0,05 bis 0,06 g vorhanden wäre, zeigt es sich, dass der grösste Theil verloren gegangen ist und zwar in Form von Sauerstoff, sobald eine Concentration von über 35 Proc. Natronlauge vorhanden ist.

Ebenso wie ein Zuviel an Hydroxylionen der Hypochloritbildung unzuträglich ist, so steht es auch mit einem Zuwenig. Wirkt Chlorwasser auf Körper ein, welche im Stande sind, den Gleichgewichtszustand, der zwischen Salzsäure und unterchloriger Säure herrscht, dadurch zu stören, dass Wasserstoffionen durch Absättigen der Salzsäure entfernt werden, so bildet sich vorerst in dem Maasse, wie die Absättigung vor sich geht, freie unterchlorige Säure. Diese ist aber sehr unbeständig und wandelt sich sehr leicht in Chlorsäure um. Der Fall tritt beispielsweise ein, wenn Chlor mit feuchtem Calciumcarbonat in Berührung kommt. Schon Hurter sagt hierüber, dass sich viel unterchlorige Säure bilde, welche sich sehr rasch in Chlorsäure umwandle. Zahlenmässige Belegresultate sind allerdings nicht vorhanden. Deshalb war es angezeigt, eigene Versuche über dieses Verhalten anzustellen. Vorerst zeigte es sich, dass völlig trockenes Chlor auf völlig trockenes Calciumcarbonat absolut nicht einwirkt; eine Bestätigung des früher Gesagten, dass es die Bestandtheile des Chlorwassers sind, welche reagiren. Aus den Versuchen seien zwei herausgegriffen.

Beim Durchleiten von Chlor bei Zimmer-temperatur durch eine Calciumcarbonatsuspension bildeten sich in 15 Stunden 5,8 Proc. $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ neben 11,3 Proc. CaCl_2 ; beim Durchleiten bei Siedehitze 8,5 Proc. $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ neben 23,6 Proc. CaCl_2 .

Die der unterchlorigen Säure im Chlorwasser das Gleichgewicht haltende Salzsäure kann primär allein mit dem Carbonat reagieren, da unterchlorige Säure dies nicht im Stande ist. Das Chlorat bildet sich also aus der übrig bleibenden unterchlorigen Säure durch einen der Hydrolyse ähnlichen Vorgang, der in folgender Weise verläuft:



Die gebildeten Spaltprodukte wirken dann erst wieder auf Carbonat ein. Am Schluss der Versuche waren stets nur verschwindende Mengen Hypochloritchlor nach dem Abblasen des überschüssigen Chlors anwesend. Erhöhte Temperatur bewirkt auch hier eine steigende Tendenz zur Sauerstoffabspaltung.

Auch reine freie unterchlorige Säure wandelt sich in Gegenwart von Carbonaten sehr rasch in Chlorsäure um, ohne dass ein Überschuss an Chlor notwendig wäre, sondern nur die Störung des Gleichgewichtszustandes durch Wegnahme der Salzsäure beziehungsweise der Wasserstoffionen. Es zeigte sich beim Stehen von unterchloriger Säure in 2

Proben unter sonst gleichen Bedingungen, aber einmal rein, das andere Mal in Gegenwart von Calciumcarbonat.

Zeit nach Stunden	HO Cl rein ccm As ₂ O ₃	HO Cl + Ca CO ₃ ccm As ₂ O ₃ 1/10 N
2	10,62	10,22
48	10,62	6,92
96	10,51	5,74
144	10,50	4,75
192	10,37	3,84

Damit die im Chlorkalk enthaltenen Hypochlorite durch Hydrolyse mit der stets darin enthaltenen Feuchtigkeit nicht zerfallen nach dem Schema:



also in Ätzalkali und freie unterchlorige Säure, ist es nöthig, dass eine gewisse Menge Alkali resp. Hydroxyle stets darin vorhanden ist, sei es im Chlorkalk in Form von basischem Calciumchlorid, sei es als freier Ätzalkalk. Ist dies nicht der Fall, so spaltet sich unterchlorige Säure ab und stellt den Gleichgewichtszustand durch Bildung von Hydroxylen wieder her. Als zweiter Process verläuft aber, wenn durch überschüssiges Chlor, d. h. durch HOCl + HCl das Alkali stets wieder entfernt wird, die Bildung von Chlorsäure und Salzsäure. Die grössere Reactionsgeschwindigkeit der Salzsäure, welche stets wieder Hydroxyl zerstörend wirkt, verursacht, dass auf diese Weise immer freie HOCl vorhanden ist. Ist dieser Process einmal eingetreten, so dauert er abwechselnd so lange, bis der Chlorkalk sich völlig in Chlorid und Chlorat umgewandelt hat. Denn die Chlorsäure sättigt sich wie die Salzsäure stets wieder ab, indem sie auf Hypochlorit reagirt und freie Chlorsäure erzeugt. Mit diesen Betrachtungen ist die Wirkung von überschüssigem Chlor bei der Chloratbildung leicht erklärt und es ist klar, dass die bekannten schmierigen Producte entstehen müssen, da Calciumchlorat stark hygroskopisch ist. Es ist also nöthig, den Chlorirungsprocess zu unterbrechen, wenn noch ein bestimmter Minimalgehalt an Ätzalkali vorhanden ist, der bei Chlorkalk am besten 6—8 Proc. — als Ätzalkali ausgedrückt — beträgt.

Ich habe auch versucht, wie weit in Natronlauge die Hydroxyle aufgebraucht werden dürfen, ohne dass die Zersetzung von Hypochlorit eintritt. Die Temperatur, die Geschwindigkeit des Chloreinleitens und die Intensität des Rührers sind natürlich Factoren, welche berücksichtigt werden müssen und welche eine Menge von Versuchen erfordern. Ich will hier nur auf den Fall eingehen, wo eine 10-prozentige Chlorkalium-

lösung mit 5 Proc. Ätznatron gemischt wurde. Ähnliche Versuchsbedingungen sind auch bei der elektrolytischen Herstellung von Hypochloriten von Wichtigkeit. Wurden 125 Blasen reines Chlor pro Minute ohne künstliches Rühren eingeleitet und bei Zimmertemperatur gearbeitet, so konnte als Maximalgehalt 0,81 Proc. actives Hypochloritchlor erhalten werden. Es blieben also noch über 4 Proc. freie Natronlauge übrig. Beim weiteren Einleiten sank der Gehalt, weil Chloratbildung eintrat.

Dies wären so ungefähr die Bedingungen zur Herstellung von Chlorkalk mit reinem Chlor. Es fehlen allerdings noch experimentelle Daten, speciell über die Reactionsgeschwindigkeiten unter den verschiedenen Bedingungen. Die Prüfung wird aber recht complicirt.

Soll nun zur Chlorkalkdarstellung elektrolytisch erzeugtes kohlensäurehaltiges Chlor-gas verwendet werden, so ist zu berücksichtigen, dass Kohlensäure aus Hypochloriten die unterchlorige Säure herauszutreiben vermag und ausserdem das zu chlorirende Kalkhydrat zu Carbonat abgesättigt wird. Wichtig ist die Thatsache, dass wirkliche wässrige Kohlensäure hierzu nöthig ist und dass das Anhydrit unschädlich ist. Durch völliges Trocknen des elektrolytischen Chlorgases vor dem Überleiten erhalten wir also ein Gemisch von Chlor und Dioxyd, welche beide auf völlig trockenem Kalkhydrat nicht einzuwirken vermögen.

Da das spec. Gewicht von Chlor bedeutend grösser ist, wie dasjenige von Dioxyd, so kann durch Verwendung hoher Chlorirungskammern schon eine Trennung beider in der Weise herbeigeführt werden, dass das Dioxyd oben, das reine Chlor aber unten sich befindet. Das Kalkhydrat wird also unter solchen Umständen eher chlorirt, als carbonatisirt. Feuchten wir ausserdem den Kalk nur wenig an, so wenig, dass, da die Reactionsgeschwindigkeit des Chlors mit Wasser grösser ist, als diejenige von Dioxyd mit Wasser, das erstere auch zuerst zur Reaction kommt, so lässt sich auch noch mit einem stark dioxydhaltigen Chlor ein guter Handelschlorkalk erzeugen.

Wir haben hier wiederum mit Gleichgewichtszuständen zu rechnen. Ich möchte nur noch kurz angeben, dass ich unter Nutz-anwendung des Gesagten mit schlechtem elektrolytischem Chlorgase im Grossbetrieb noch einen normalen Handeschlorkalk von 36 Proc. activem Chlor erzeugen konnte. Das Gas enthielt nach dem Verdünnen mit Luft — um die Temperatur nicht zu hoch steigen zu lassen — 42 — 45 Proc. Chlor

und 6 Proc. Dioxyd. Der Wasserüberschuss des Kalkhydrates betrug 0,2 Proc., die Maximaltemperatur während der Chlorirung 32° bei einer Maximallufttemperatur von 19°.

Es ist mir noch eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Dieffenbach für die Liebenswürdigkeit, mit welcher er mir stets Rathschläge ertheilt, besten Dank zu sagen. Ebenso danke ich den Herren Studirenden Krause und Weber für die Ausführung einer grossen Zahl von Analysen, welche neben den eigenen Versuchen die gemachten Angaben bestätigen.

Darmstadt, Chem.-techn. Institut d. Grossh. Technischen Hochschule.

Schmelzpunktbestimmungsapparat.

Von Herm. Thiele, Dresden.

Bei den meisten Apparaten, die zur Schmelzpunktsermittlung benutzt werden, dient eine durchsichtige Flüssigkeit (Schwefelsäure, Paraffinöl etc.) als Wärmeüberträger. Diese Flüssigkeiten sind recht wenig gute Wärmeleiter. Wenn auch die durch die thermische Ausdehnung hervorgerufenen Strömungen diesen Nachtheil bis zu einem gewissen Grade vermindern, so deuten doch die vielfach gebräuchlichen Apparate mit Rührvorrichtungen darauf hin, dass man diesem selbstthätigen Ausgleich nicht allzuviel Vertrauen entgegenbringt. Der Verwendung der besten Wärmeleiter, der Metalle steht anscheinend der offensichtliche Nachtheil der Undurchsichtigkeit entgegen. Im Nachfolgenden soll gezeigt werden, wie durch zwei prinzipiell nicht sehr verschiedene Methoden die aus der Undurchsichtigkeit folgenden Übelstände beseitigt werden können.

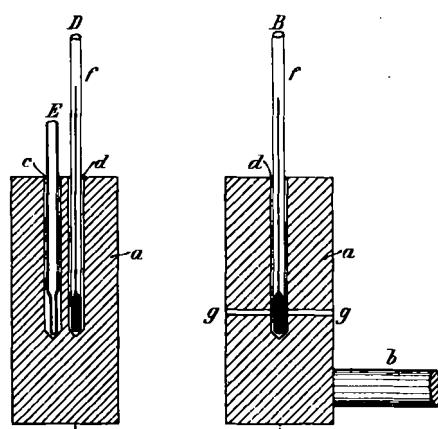


Fig. 1.

Fig. 2.

Beschreibung: In einem mit dem Befestigungsstäbe *b* versehenen Kupferklotz *a* (Fig. 1 u. 2) sind dicht nebeneinander zwei Löcher *c* und *d* gebohrt, von denen eins zur Aufnahme eines gew. dünnen Stabthermometers, das andere zur Aufnahme des Schmelzröhrcchens dient. Die Beob-

achtung des Schmelzens geschieht durch die eine Bohrungen *g g*.

Anwendung: Der Apparat wird mittels des Kupferstabes *b* in die Muffe eines gewöhnlichen Bunsenstatives (Fig. 3) geklemmt und so aufgestellt, dass die Bohrungen *g g* nach einer gut beleuchteten Fläche weisen. Nach dem Einsetzen des beschickten Schmelzröhrcchens und des Thermometers erhitzt man den Apparat durch eine unter den Stab *b* oder unter den Klotz *a* gestellte Bunsenflamme. Durch Verschiebung desselben

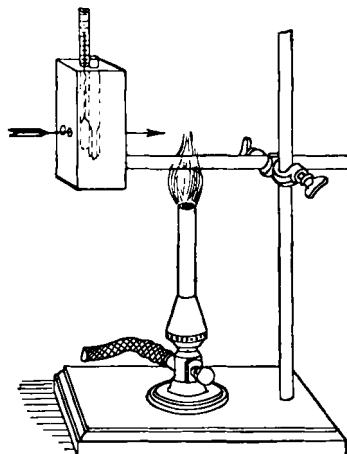


Fig. 3.

längs des Kupferstabes hat man die Temperatursteigerung vollkommen in der Gewalt. Die Substanz in dem Röhrcchen erscheint vor dem Schmelzen dunkel, fast schwarz. Im Moment des Schmelzens hellt sich der Inhalt des Röhrcchens plötzlich auf, so dass der Schmelzpunkt sehr scharf beobachtet werden kann. Das Auge muss bei der Beobachtung natürlich annähernd in der Entfernung der deutlichen Sehweite vom Apparate gehalten werden. Durch Anheben des Röhrcchens *E* mit einer Pinzette etc. kann man sich leicht davon überzeugen, dass der ganze Inhalt geschmolzen ist. Befürchtet man eine Beeinflussung der Angaben des Apparates durch Luftströmungen durch die Röhrcchen *g g*, so kann man diese Löcher vorn oder auf beiden Seiten durch dünne mit etwas Wasserglas befestigte Glasplättchen (Deckgläser) verschließen. Es hat sich jedoch diese Vorsicht als unnötig erwiesen, wenn man nur vermeidet, geradezu gegen den Apparat zu blasen.

Prüfung der Angaben des Apparates: Da es sich im gegebenen Falle einstheils um eine von den sonst üblichen wesentlich abweichende Versuchsanordnung handelt, und weil bei der Benutzung anderer Apparate schon sehr erhebliche Abweichungen festgestellt wurden, musste der Apparat auf die Zuverlässigkeit seiner Angaben geprüft werden. Die Prüfung durch die Bestimmung von Schmelzpunkten bekannter Körper hat viel Missliches, weil die absoluten Werthe bei der weitaus grössten Mehrzahl der Körper aus einer Reihe von Gründen sehr unsicher sind. Durch thermoelektrische Messungen kann man jedoch sehr leicht die Temperaturdifferenz zwischen Schmelzröhrcchen und Thermometergefäß feststellen.