

thodenform, soweit sie nur die Diffusion beeinflußt, geringeren Ausschlag gibt, als bei der Elektrolyse mit ruhenden Elektroden. Theoretisch ist hier jede andere Elektrodenform gleich geeignet, vorausgesetzt, daß sie genügend Oberfläche besitzt und eine gleichmäßige Stromlinienverteilung zuläßt<sup>35)</sup>.

So ist z. B. die von Perkin<sup>36)</sup> angegebene Rotationskathode, bestehend aus einem spiralförmig gewundenen Platindraht trotz guter Stromverteilung wegen der geringen Oberfläche nicht brauchbar<sup>37)</sup>.

Recht geeignet, aber weniger bequem als die Platinsschale, ist ein rotierender Platintiegel nach Gooch und Medway<sup>38)</sup>. Exakter und billiger ist ein mattiertes Platiniridiumdrahtnetz, das nach meinen Angaben über einen pipettenartigen Glaszyylinder gezogen wird<sup>39)</sup>. Derselbe schließt so eng an das Netz an, daß dieses selbst bei hohen Umdrehungszahlen nicht die geringste Deformierung zeigt. Da die Drähte des feinmaschigen, etwa 60 qcm Oberfläche darbietenden Netzes trotzdem ringsum benetzt sind, wird an den dem Glaszyylinder zugewandten Seiten das Metall ebenso stark niedergeschlagen, wie an den Außenseiten, denen sich der spiralförmig gewundene Anoden draht gegenüber befindet. Der Glaskörper<sup>40)</sup> wird mit dem Netz zusammen gewogen; das Gesamtgewicht beträgt etwa 20 g. Netz und Anode haben ein Gewicht von nur je 7 g. Da sich unter dem Drahtnetz die Glasunterlage befindet, läßt sich jeder Niederschlag schnell und sicher beurteilen, was bei dem Netz allein nicht gut gelingt.

Es ist ferner ganz gleichgültig, ob die Kathode, die Anode, beide oder keine von beiden rotieren, wenn nur der Elektrolyt genügend durchmischt wird.

Diese Tatsache verdient besonders hervorgehoben zu werden, da Pawcek<sup>41)</sup> die Möglichkeit vorsieht, bei der Metallelektrolyse beide Elektroden gleichzeitig rotieren zu lassen, was eine unnütze Komplikation des Apparates verursacht, da derselbe Zweck durch eine energische Bewegung einer Elektrode oder eines nichtleitenden Rührers von geeigneter Form einfacher zu erreichen ist<sup>42)</sup>.

<sup>35)</sup> Also auch die Netzelektrode.

<sup>36)</sup> Chem. News 93, 283 (1906), Elektrochem. Z. 13, 143 (1906).

<sup>37)</sup> Herr Hensen hat im hiesigen Laboratorium festgestellt, daß noch nicht einmal 0,05 g Kupfer aus salpetersaurer Lösung bei Touren von 800—2400/Minute darauf festhaftend niedergeschlagen werden können.

<sup>38)</sup> I. c. Die Befestigung der tiegelförmigen Kathode nach dem Vorschlage von Gooch und Medway durch einen Gummistopfen, der dem Elektrolyten und dessen Dampf ausgesetzt ist, kann nicht als nachahmenswert angesehen werden.

<sup>39)</sup> Price und Judge I. c. benutzten ebenfalls ein rotierendes Platinennetz, jedoch ohne Glaskörper.

<sup>40)</sup> Derselbe wird auf meine Veranlassung versuchsweise aus Quarzglas hergestellt. Eine genaue Beschreibung der Kathode erfolgt an anderer Stelle.

<sup>41)</sup> Elektrochem. Z. 10, 243 (1904).

<sup>42)</sup> Auch die Beschaffenheit des Metalls ist praktisch unabhängig von einer Rotation der Nie-

Auch treffen die besonders in der amerikanischen Literatur gebräuchlichen Ausdrücke „Elektrolytische Bestimmung mit rotierender Anode oder Kathode“ nicht das Wesen der beschleunigten Metallfällung, das bereits von mir und Boddaert klar skizziert wurde<sup>43)</sup>.

Im übrigen ist die allgemeine Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit der Schnell-elektrolyse seit meiner letzten Publikation<sup>44)</sup> von mir durch zahlreiche weitere Versuche erwiesen, wobei sich allerdings gezeigt hat, daß die amerikanischen Autoren, speziell E. F. Smith und seine Schüler, darin zu weit gehen, und daß viele ihrer Vorschriften nicht befolgt werden dürfen. Wenn auch die von mir<sup>45)</sup> ausgesprochene Vermutung, daß die komplexen Salze bei der Elektrolyse mit künstlicher Bewegung des Elektrolyten keinen so großen Vorteil ergeben, wie die primären Metallösungen, sich durch eine Reihe von Versuchen bestätigt hat<sup>46)</sup>, so ist der erzielte Zeitgewinn immer noch hoch genug, um auch hier mit künstlich bewegtem Elektrolyten zu arbeiten.

Ich bin im Begriffe, über diese Methode der Elektroanalyse eine größere Arbeit zu veröffentlichen, und beschränke mich heute auf die kurze Bemerkung, daß neben vielen Einzelfällungen auch die Trennungen des Kupfers von Zink, Nickel, Eisen und Blei, sowie des Eisens und Nickels (Kobalts) vom Chrom und Aluminium mit Stromstärken von etwa 3,0 Amp. in weniger als einer halben Stunde mit größter Genauigkeit durchführbar sind.

Aachen, November 1906.

Anorgan. u. Elektrochem. Institut.

## Zur Kenntnis des Chlorkalks.

Von Dr. EUGEN SCHWARZ.

(Eingeg. d. 20./7. 1906.)

Trotz der vielen Untersuchungen über Bildung und Konstitution des Chlorkalkes sind diese Fragen noch heute nicht eindeutig gelöst. Es wird noch immer darüber geschrieben, ob der Chlorkalk ein Gemisch von Calciumhypochlorit und Chlorcalcium oder eine einheitliche Verbindung sei, ob der immer vorhandene überschüssige Kalk zum Molekül gehöre oder nicht usw. Doch ist durch die Untersuchungen von Lange und Schäppi der vortheilhafteste Wassergehalt, sowie die günstigste Tem-

derschlagselektrode, woraus zu entnehmen ist, daß die dabei auftretenden mechanischen Kräfte un wesentlich sind. Für eine Beurteilung des Patentes von Cowper Coles ist diese Tatsache von Bedeutung.

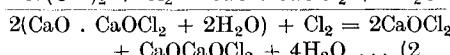
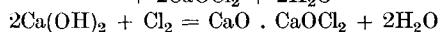
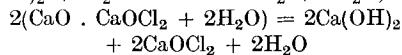
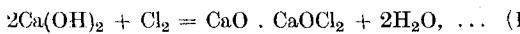
<sup>43)</sup> I. c.

<sup>44)</sup> und <sup>45)</sup> I. c.

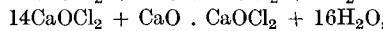
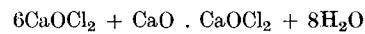
<sup>46)</sup> Diese geringere Beschleunigung von Fällungen aus komplexen Salzen durch lebhaftes Rühren läßt sich der Hauptsache nach nur auf eine zeitlich begrenzte Zerfallgeschwindigkeit des Komplexes zurückführen, ist deshalb von besonderem theoretischen Interesse und wird von mir zurzeit für die verschiedenen Metalle und Komplexbildner näher untersucht.

peratur zur Bildung des Chlorkalkes ermittelt werden. Was die älteren Untersuchungen über die Chlorkalkfrage betrifft, so sind diese in Lunge's Soda-industrie (2. Aufl., Bd. 3, S. 371 u. ff.) ausführlich wiedergegeben, so daß ich vor der Darlegung der Resultate meiner Untersuchungen nur auf die Besprechung der neueren Arbeiten von Ditz, Winteler und v. Tiesen holt mich beschränken kann.

Ditz<sup>1)</sup> gibt für die Bildung des Chlorkalkes folgende Gleichungen:



Den Vorgang der abwechselnden Hydratation und Chlorierung läßt Ditz fortgehen und kommt auf Chlorkalke von der Formel:



oder allgemein einen Chlorkalk von der Formel:  $(2n - 2)\text{CaOCl}_2 + \text{CaO} \cdot \text{CaOCl}_2 + 2n\text{H}_2\text{O}$ , wobei  $n = 1, 2, 2^2, \dots 2^n$ .

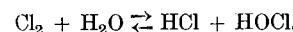
Stufe 1 gibt einen Chlorkalk mit 32,39% bleichendem Chlor, Stufe 3 einen Chlorkalk mit 45,60%. Da der gewöhnliche Chlorkalk zwischen diesen beiden steht, so nimmt Ditz an, daß die Reaktion einmal bis zu der einen, ein andermal bis zu der anderen dieser Stufen geht, und der Handelschlorkalk eine Mischung der verschiedenen Stufen darstellt. Bei Stufe 3 bleibt aber die Reaktion nach Ditz immer stehen, da es an Wasser fehlt, um das intermediaire Produkt  $\text{CaO} \cdot \text{CaOCl}_2$  zu zerlegen und neuen Mengen von Chlor zugänglich zu machen.

Einen Beweis für die Existenz des Zwischenkörpers  $\text{CaO} \cdot \text{CaOCl}_2$  sieht Ditz darin, daß sich beim Auflösen des Chlorkalkes in Wasser ein flokiger Niederschlag bildet, der wie frisch gefälltes Calciumhydroxyd aussieht und zum größten Teil Kalk enthält. Ditz verwirft die Annahme von Bölléy, daß eine Umhüllung des Kalkes durch die bleichende Verbindung  $\text{CaOCl}_2$  stattfinde, hingegen nimmt er eine Umhüllung des Zwischenkörpers  $\text{CaO} \cdot \text{CaOCl}_2$  durch  $\text{CaOCl}_2 + n\text{H}_2\text{O}$  an, und erklärt das Ausbleiben weiterer Chlorierung damit, daß zu dem Zwischenkörper  $\text{CaO} \cdot \text{CaOCl}_2$  kein Wasser gelangen kann und er infolgedessen nicht zersetzt wird.

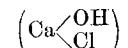
Die Anschauungen von Ditz, für die er allerdings keine positiven Beweise erbringen kann, mögen den wirklichen Verhältnissen entsprechen oder auch nicht, helfen nur aber recht wenig zum Verständnis der bei der Chlorierung des Kalkes eintretenden Vorgänge. Daß die Chlorierung stufenweise stattfindet, ist unter allen Umständen selbstverständlich. Ob dabei der noch nicht angegriffene Kalk als freier oder als in Molekularverbindung mit  $\text{CaOCl}_2$  stehend angesehen wird, ist für alle chemischen Beziehungen ganz gleichgültig, abge-

sehen davon, daß ein wirklicher Beweis für die Existenz dieser Molekularverbindung schwer zu führen sein wird. Ganz unbeweisbar ist die Ansicht von Ditz, daß das mechanische Hindernis für die durchgreifende Chlorierung nicht das neu gebildete  $\text{CaOCl}_2$ , sondern  $\text{CaOCl}_2 + n\text{H}_2\text{O}$  sei, aber auf jeden Fall ist die Frage nicht un wesentlich und un interessant, ob dieses mechanische Hindernis aus dem einen oder dem anderen dieser Körper oder aus einem Gemisch dieser beiden besteht. Die von Ditz als Endpunkt der Reaktion hingestellte Stufe 3 beruht auf der Tatsache, daß Lungé und Schäppi einen Chlorkalk mit 43,18% bleichendem Chlor darstellen konnten, der 6,80% freien Kalk enthielt. Die Stufe 3 nach Ditz würde 45,55% bleichendes Chlor und 5,18% frischen Kalk enthalten, sie ist aber bisher noch nicht für sich erhalten worden. Es widersprechen hingegen der Ditzschen Ansicht, das Aufhören der Reaktion betreffend, die Versuche von Lungé und Schäppi. Nach Ditz hört die Reaktion wegen Wassermangel auf, Lungé und Schäppi haben hingegen gezeigt, daß ein Wasserüberschuß auf den Gehalt an bleichendem Chlor ebenso nachteilig wirkt, wie ein zu geringer Wassergehalt. Der hypothetische Zwischenkörper von Ditz  $\text{CaO} \cdot \text{CaOCl}_2$  ist eine Molekularverbindung, die sowohl durch Wasser, wie durch Chlor zerlegt wird, wie dies auch im Ditzschen Reaktionsschema zum Ausdruck gelangt. Sie ist also, wenn sie sich bildet, höchst unbeständig und ist daher im Endprodukt nicht zu finden. Das der Rückstand beim Auflösen des Chlorkalkes das Aussehen des frisch gefällten Kalkes hat, ist kein Beweis für die Existenz des Zwischenkörpers, da ein umhüllter Kalk, sobald er mit Wasser in Berührung kommt, dasselbe Aussehen hat wie ein frisch gefällter oder aus seiner Molekularverbindung abgespalterner.

Winteler<sup>2)</sup> behandelt die Frage der Bildung und Konstitution des Chlorkalkes vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes. Er stellt übrigens nur Vermutungen auf, ohne neue experimentelle Tatsachen beizubringen. Er geht davon aus, daß Chlor mit Wasser Salzsäure und unterchlorige Säure bildet:

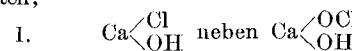


Nun nimmt er an, daß zuerst nur die Salzsäure mit dem Kalk reagiert unter Bildung von basischem Chlorealcium



in dem Maße, wie die Reaktion zwischen Kalk und Salzsäure fortschreitet, bilde sich freie unterchlorige Säure, und weiterhin handele es sich nur um Reaktionen der unterchlorigen Säure, teils mit Chlorealcium und basischem Chlorealcium, teils mit Kalkhydrat.

Nach Winteler kann der Chlorkalk enthalten;



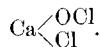
und in Absättigung begriffener freier unterchloriger Säure und überschüssigem Kalk;

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 22, 7 (1898); diese Z. 14, 3 ff. (1901).

<sup>2)</sup> Diese Z. 15, 773 (1902).

2. Chlorcalcium und Calciumhypochlorit neben freier unterchloriger Säure;

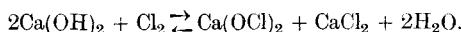
3. Umwandlungsprodukte von 2., wie



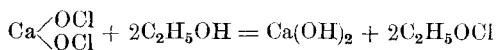
Die Bildung von basischem Chlorcalcium ist sehr wahrscheinlich, doch wird sich dabei auch basisches Calciumhypochlorit bilden, da bei einem Kalküberschuß freie unterchlorige Säure nicht gut vorhanden sein kann. Dies gibt ja auch Winter zu (1.). Größere Mengen freier unterchloriger Säure können schon darum nicht vorhanden sein, weil sonst infolge der Einwirkung dieser auf ihre Salze sich Chlorat bilden muß, das guter Chlorkalk bekanntlich nicht enthält.

Da es bis jetzt kein Mittel gibt, um über den molekularen Bau und die Molekulargröße fester Körper Klarheit zu verschaffen, so suchte Winter aus den Vorgängen bei der Lösung des Chlorkalkes, sowie aus den Eigenschaften der Lösung selbst, Schlüsse auf die Konstitution des festen Chlorkalkes zu ziehen. Wir müssen aber bedenken, daß durch die Auflösung in Wasser sich die Natur des Chlorkalkes ganz verändert. In der Lösung haben wir Ionen, die sich ganz gleich verhalten, von welcher Verbindung sie immer auch herstammen, so daß sich aus dem Verhalten der Lösung kein Schluß auf die Konstitution des festen Chlorkalkes ziehen läßt.

v. Tiessen holt<sup>3)</sup> hat zwei Abhandlungen über den Chlorkalk veröffentlicht, die zweite ist erst nach Abschluß meiner eigenen Untersuchungen erschienen. Zuerst will v. Tiessen holt den Beweis erbringen, daß die Reaktion zwischen Chlor und Kalk eine umkehrbare sei. Er gibt dafür folgende Gleichung:



Dafür bringt er aber keine experimentellen Beweise. Er sucht hingegen die Existenz von freiem Calciumhypochlorit, sowie die Teilnahme des Chlorcalciums an der Chlorentwicklung aus Chlorkalk durch folgende Tatsachen festzustellen. Er erhielt durch Behandlung des Chlorkalkes mit alkoholhaltigem Chloroform einen Ester von der Formel  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ . Die Bildung des Esters schreibt er dem Calciumhypochlorit zu, obzwar dies eine Verbindung der Formel  $\text{CaOCl}_2$  auch vermag:

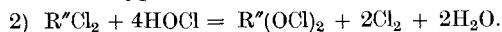


Man kann also diese Esterbildung nicht als Beweis für das Vorhandensein von Calciumhypochlorit im Chlorkalk ansehen.

v. Tiessen holt hat ein Produkt durch Einwirkung von Chlormonoxyd auf Chlorcalcium hergestellt. Dieses mischte er mit Chlorkalk, um auf den gleichen Gehalt an bleichendem Chlor zu kommen, als er im Chlorkalk ist. Den so erhaltenen „synthetischen“ Chlorkalk behandelte er mit Kohlensäure. Die Menge des abgeschiedenen Chlors

war größer, als die dem Hypochlorit entsprechende, da aus dem Chlorcalcium auch Chlor abgespalten wurde. Da hier offenbar ein Gemisch von Chlorcalcium mit Calciumhypochlorit vorlag, zieht v. Tiessen holt daraus den Schluß, daß Chlorkalk auch ein Gemenge dieser beiden Körper sei. Doch ist auch dieser Schluß nicht zutreffend, wie dies im Laufe meiner Untersuchung gezeigt werden wird. Die Einwirkung von Kohlensäure geschieht nach der Gleichung:

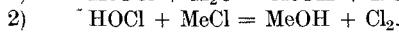
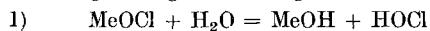
1)  $2\text{R}''(\text{OCl})_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{R}''\text{CO}_3 + 4\text{HOCl}$ , Schon Lunge und Naef<sup>4)</sup> haben gezeigt, daß unterchlorige Säure auf Chlorcalcium unter Bildung von Calciumhypochlorit einwirkt:



Die Reaktion erklärt sich ganz ebenso gut unter Annahme eines Doppelsalzes  $\text{CaOCl}_2$ , wie durch die Gegenwart von freiem  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ . Dies ist also kein Beweis für das Vorhandensein von fertig gebildetem Calciumhypochlorit in festem Chlorkalk. Es verhält sich aber der synthetische Chlorkalk der Kohlensäure gegenüber in der Tat ganz verschieden vom Handelschlorkalk, wie ich es weiter unten zeigen werde.

v. Tiessen holt zieht auch das Lithium in den Kreis seiner Untersuchungen, um aus dessen Verhalten gegen Chlor Schlüsse auf den Chlorkalk zu ziehen. Schon Lunge und Naef (l. c.) haben gezeigt, daß dies nicht angeht. Der Befund von Tiessen holt, daß aus einem Gemisch von Lithiumchlorid und Lithiumhypochlorit durch Kohlensäure nur das Chlor des Hypochlorits ausgetrieben wird, während bei einem Gemisch von Lithiumhypochlorit und Chlorcalcium auch das Chlorcalcium von der Kohlensäure angegriffen wird, ist gerade ein Beweis für die Ansicht von Lunge und Naef, daß sich die Chlorierungsprodukte der einwertigen Metalle verschieden von denen der zweiwertigen verhalten.

Im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen kommt v. Tiessen holt auf das Verhalten des Chlorkalkes beim Darüberleiten von Luft unter Erwärmung. Er gibt hier folgende Gleichungen:



Die Spaltung des Hypochlorits durch Wasser bei der Erwärmung ist selbstverständlich, doch die zweite Gleichung ist nicht stichhaltig, da sonst beim Erhitzen des Chlorkalkes Chlor abgespalten werden müßte, was nie konstatiert wurde; außerdem habe ich bei dem Chlorstrontian, das sich ganz analog dem Chlorkalk verhält, beim Erhitzen nie eine Chlorabspaltung konstatieren können.

v. Tiessen holt hat sich auch mit der Einwirkung von Chlormonoxyd (Unterchlorigsäureanhydrid) auf Chlorcalcium befaßt, doch kommt er bei dieser zuerst von Lunge und Naef durchgeföhrten Reaktion auf ganz andere Resultate, als ich sie erhielt; er hat eben die Reaktion nicht zu Ende geföhr, daher stellen seine Produkte nur Zwischenstadien dar, wie weiter unten gezeigt werden wird. Doch sei gleich bemerkt, daß ich den von Tiessen holt in seinem Produkt vorgefundene

<sup>3)</sup> J. prakt. Chem. 65, 512 (1902) u. 73, 301 (1906).

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. 219, 129 (1883).

freien Kalk nie finden konnte. Auch kann man die Analysenresultate v. Tiesenholts nicht als einwandsfrei anerkennen, da er als Verschlüsse Gummipropfen verwendete, welche sowohl vom Chlor, als auch von der unterchlorigen Säure angegriffen werden. Auch analysierte er ein Gemisch von Chlor und Chlormonoxyd durch Absorption mit Natronlauge; das ist aber nicht richtig, da sowohl Chlor, als auch Chlormonoxyd mit Natronlauge Hypochlorit bilden, und unter diesen Bedingungen auch Chlorat entstehen muß.

Die von mir angestellten Versuche suchen Beiträge zur Klärung der Chlorkalkfrage zu bringen, einerseits durch genaues Studium der unterchlorigsäuren Salze des Strontiums in Lösung, sowie in fester Form, andererseits durch Wiederaufnahme der Versuche von Lunge und Naeff, die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chlorcalcium betreffend.

Der Chlorstrontian hat kein Interesse für die Praxis und besitzt nur ein beschränktes wissenschaftliches Interesse, es soll deshalb hier nur eine ganz kurze Darstellung der darüber ermittelten Tatsachen folgen. Die einschlägige Literatur<sup>5)</sup> ist sehr gering. Es ist Chlorstrontium zuerst von Lunge und Naeff dargestellt worden, doch untersuchten sie die Entstehungsbedingungen und das Verhalten dieser Verbindung nicht näher.

Ich habe zuerst Strontiumhydratlösungen chloriert. Das Chlor wurde aus Kaliumpermanganat mit reiner Salzsäure hergestellt, um ein kohlen-säurefreies Gas zu erhalten. Die Strontiumhydratlösung ist sehr verdünnt, die gesättigte Lösung — eine solche wurde angewendet — enthält bei 20° 1,74 Teile  $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8 \text{aq}$ . Beim Chlorieren solcher Lösungen unter 20° wurde sowohl Chlorid, als Hypochlorit erhalten, niemals aber Chlorat. So z. B. wurde bei einer dreistündigen Chlorierung von 1500ccm gesättigter Strontiumhydratlösung erhalten eine Lösung, die im Liter enthielt

Gesamtechlor 11,724 g = 0,1658 Mol. pro Liter,  
Bleichendes Chlor 11,709 g = 0,1651 Mol. pro Liter  
= 99,87% des gesamten Chlors,

Chloridechlor 0,015 g = 0,0002 Mol. pro Liter = 0,13%. Beim Aufbewahren dieser Lösung im Dunkeln zeigten sich folgende Veränderungen: Das bleichende Chlor fiel von 99,87% auf 88,74%, das Chloridechlor stieg von 0,13% auf 9,69%, und es bildete sich 1,57% Chloratchlor.

Beim Erwärmen einer Probe am Wasserbade roch diese nach neun Stunden noch nach Chlor, doch hat sie 56,60% seines Chlors abgegeben. Die Verteilung des Chlors war am Ende der Reaktion die folgende: Bleichendes Chlor 38,8%, Chloridechlor 54,28%, Chloratchlor 6,90% des gesamten Chlors.

Kristallisiertes Strontiumhydrat,  $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8 \text{aq}$ , gab beim Chlorieren bei 16° ein Produkt, das 44,21% Strontiumchlorid, 9,80% Strontiumchlorat, 1,74% Strontiumhydrat und 44,25% Wasser enthielt, hingegen enthielt es gar kein bleichendes Chlor.

Geglühtes Strontiumoxyd reagiert mit trok-

kenem Chlor gar nicht, mit feuchtem Chlor nur ganz schwach unter Bildung von geringer Menge Strontiumchlorid.

Um den günstigsten Wassergehalt für die Bildung der Bleichverbindung  $\text{SrOCl}_2$  zu ermitteln, wurde Strontiumoxyd mit verschiedenen Mengen Wasser verrieben und der Chlorierung unterworfen. Als vorteilhaftester Wassergehalt erwies sich ein solcher von 16—17%  $\text{H}_2\text{O}$  (83—84%  $\text{SrO}$ ), wobei ein Gehalt von 11,54% bleichendem Chlor erreicht wurde; bei Erhöhung oder Erniedrigung des Wassergehaltes wurden Produkte mit geringerem Gehalte an bleichendem Chlor erhalten, im ersteren Falle dagegen noch viel Chlorat, im letzteren viel unangegriffenes Strontiumoxyd. Temperatur war stets 16—20°.

Als Typen sollen folgende angeführt werden:

	I. %	II. %	III. %
Chlorstrontian ( $\text{SrOCl}_2$ )	20,69	34,59	4,80
Strontiumchlorid . . . . .	6,80	7,46	44,16
Strontiumchlorat . . . . .	—	—	8,80
Strontiumoxyd . . . . .	59,84	41,88	11,04
Wasser . . . . .	12,67	16,07	31,70
Bleichendes Chlor . . . . .	8,40	11,54	1,95

Es ergab sich eine weitgehende Analogie zwischen Kalk und Strontiumhydroxyd in bezug auf deren Chlorierung. Es läßt sich zwar beim Strontiumhydroxyd kein so hoher Gehalt an bleichendem Chlor erreichen als beim Kalkhydrat, doch liegt auch hier das Optimum des Wassergehalts für die Chlorierung 1—2% über dem Hydrat (14,81%  $\text{H}_2\text{O}$ ) wie beim Kalk.

Beim Erhitzen gibt der Chlorstrontian kein Chlor ab, erhitzt man hoch, so erhält man natürlich im Endprodukt nur Strontiumchlorid, neben dem vom Anfang an vorhandenen Oxyd, bei geringer Erwärmung (50°) hingegen ist das Hypochlorit beständiger, es spaltet nur in geringer Menge Sauerstoff ab, während das Chlorat ganz beständig ist.

Gegen Kohlensäure verhält sich der Chlorstrontian dem Chlorkalk ganz analog, es wird durch die Kohlensäure nicht nur das Hypochlorit, sondern ein Teil des Chloridechlers ausgetrieben.

Größere Wichtigkeit als den obigen messe ich folgenden Versuchen bei, die sich mit der Reaktion der unterchlorigen Säure auf Chlorcalcium befassen. Versuche darüber wurden zuerst von Lunge und Naeff (l. c.) angestellt, doch nicht so eingehend, wie jetzt von mir, da sie bloß den Zweck verfolgten, zu zeigen, daß ein Bleichkalk nicht unbedingt freien Kalk enthalten müsse, sondern auch überschüssiges Chlorcalcium enthalten könne. Als Ausgangsmaterial diente reines Chlorcalcium. Das Chlormonoxyd wurde hergestellt durch Darüberleiten von trockenem reinem Chlor über ein in einer 2 m langen Röhre befindliches Gemisch von gelbem Quecksilberoxyd und feinem Sande, das in einem mit Eis gefüllten Troge lag. Hinter demselben gabelte sich der Strom 1. nach einer mit angesäuertem Jodkaliumlösung gefüllten Zehnkugelröhre behufs Analyse des Gases nach der von Lunge<sup>6)</sup> angegebenen Methode, 2. nach dem Reaktionsgefäß, einer mit Kühlmantel

<sup>5)</sup> Königl.-Weißberg, Berl. Ber. 12, 347. 551. (1879); André, Compt. r. d. Acad. d. sciences 93, 58 (1881); Lunge und Naeff, l. c.

<sup>6)</sup> Soda-industrie III. 374.

versehenen Röhre. Die Verbindungen wurden mit L u d w i g s c h e n Platinrohrverschlüssen hergestellt, die darin bestehen, daß man um die zwei gleichdicken Enden der Röhren ein Platinblech legt, darüber einen Gummischlauch zieht und von 3 zu 3 mm Ligaturen anbringt.

Vorversuche ergaben, daß der Wassergehalt des Chlorcalciums von großem Einfluß auf die Reaktion ist. Es wurden nun Versuche angestellt, welche den Einfluß des Wassergehaltes auf die Reaktion zeigen.

Sie sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Ausgangsmaterial	Wasserfeies CaCl <sub>2</sub> %	mit Wasser verriebenes Chlor- calcium			Kristall- isiertes CaCl <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O %	
		II				
		III	IV	V		
Ca(OCl) <sub>2</sub>	—	42,07	—	33,10	1,14	
CaCl <sub>2</sub>	100	13,06	—	4,32	19,23	
Ca(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	29,22	—	39,58	38,41	
H <sub>2</sub> O	—	15,65	ca. 25	32,74	41,42	
Hypochloritchlor	—	20,88	25,52	16,41	0,57	
Bleichendes Chlor	—	41,76	51,04	32,82	1,13	

Unter Hypochloritchlor verstehe ich die Hälfte des „bleichenden“ Chlors, wie es aus dem Oxydationsvermögen gegen Arsenitlösung bestimmt wird, also das wirklich im Hypochlorit als solches enthaltene Chlor. Die Versuche dauerten 24 Stunden bei 17—20° mit Ausnahme des Versuches III, der wegen Springens der Röhre nach sieben Stunden unterbrochen wurde. Die Produkte II, III, IV waren klebrig oder körnig, rochen stark nach unterchloriger Säure. Das Produkt des Versuches V war eine dicke, sirupöse Flüssigkeit, die nach unterchloriger Säure roch.

Um nun den Verlauf der Reaktion kennen zu lernen, wurde Chlorcalcium mit ca. 30% seines Gewichtes Wasser verrieben und der Wirkung der unterchlorigen Säure ausgesetzt. Von Zeit zu Zeit wurden Proben gezogen und analysiert. Den Verlauf der Reaktion zeigen folgende Tabellen:

%	Einwirkungsdauer					
	3 Stun- den	8 Stun- den	12 Stun- den	15 Stun- den	23 Stun- den	31 Stun- den
Ca(OCl) <sub>2</sub>	0,64	40,67	35,41	31,08	15,65	0,74
CaCl <sub>2</sub>	70,95	16,12	7,75	4,50	1,60	1,07
Ca(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,00	21,62	33,94	41,51	60,13	75,68
H <sub>2</sub> O	28,39	21,59	22,90	22,81	22,62	22,51

Die Chlorverteilung war folgende:

%	Einwirkungsdauer					
	3 Stun- den	8 Stun- den	12 Stun- den	15 Stun- den	23 Stun- den	31 Stun- den
bleichendes Chlor	0,70	53,57	51,43	47,33	26,40	1,37
Chloridchlor	99,30	27,34	14,50	8,95	3,48	2,53
Chloratchlor	0,00	19,09	34,07	43,72	70,13	96,10

Es wird also zu Beginn der Reaktion Hypochlorit gebildet, das unter fortgesetzter Einwirkung der unterchlorigen Säure in Chlorat übergeht.

Beim Aufbewahren eines solchen, viel Hypochlorit enthaltenden Produktes im Exsikkator gab es kein Chlor ab, verlor aber etwas Wasser. Diese Beobachtung wurde beim sechswöchentlichen Aufbewahren gemacht, was für die Beständigkeit des Produktes spricht.

Für die Einwirkung der Kohlensäure wurde ein Produkt benutzt, das 17,33% Chloridchlor, 24,87% Hypochloritchlor enthielt. Bei vierstündiger Einwirkung bei 18° von trockener Kohlensäure gab es 1,67% des Chlors ab, bei vierstündiger Einwirkung feuchter Kohlensäure bei 70° 31,71%. Es zeigt sich hier ein Parallelismus mit dem Chlorkalk (L u n g e und S ch ä p p i l. c.), doch ist die abgeschiedene Menge Chlor viel kleiner, als beim Chlorkalk, wo nach L u n g e und S ch ä p p i 80% des Chlors abgeschieden wurden.

Es wurde nun aus einem nach obiger Weise hergestellten Produkt und Chlorcalcium ein „synthetischer“ Chlorkalk dargestellt, der ungefähr den gleichen Gehalt an bleichendem Chlor enthielt, wie ein Handelschlorkalk. Es wurde nun der synthetische und der Handelschlorkalk im gleichen, auf 70° erwärmten Luftbad vier Stunden lang mit feuchter Kohlensäure behandelt. Die Menge der durchgehenden Kohlensäure war gleich, und die Geschwindigkeit des Stromes war eine Blase pro Sekunde. Das abgeschiedene Chlor wurde in beiden Fällen bestimmt. Es betrug beim Handelschlorkalk 83,04%, beim synthetischen 20,87% des bleichenden Chlors (= Hypochloritchlor + äquivalente Menge Chloridchlor). Es zeigt also gerade bei der typischen Reaktion der synthetische Chlorkalk, ein offenkundiges Gemisch, einen Unterschied gegenüber dem Handelsprodukte. Es wurde mit einem synthetischen Chlorkalk mit einem Gehalt von 40,78% bleichendem Chlor ein Dauerversuch mit Kohlensäure gemacht.

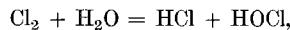
Abgegeben wurden:

nach 24 stünd. Einwirkung	32,24%	des bleich. Chlors
„ 48 "	3,68%	" "
„ 72 "	3,34%	" "
„ 96 "	2,06%	" "
„ 120 "	1,64%	" "
„ 144 "	1,00%	" "
„ 168 "	0,67%	" "
„ 192 "	0,45%	" "

Summe: 45,08%,

nach weiteren 24 Stunden gar kein Chlor mehr. Es gibt also der synthetische Chlorkalk selbst bei langandauernder Einwirkung der Kohlensäure nur etwas weniger als die Hälfte des bleichenden Chlors ab.

Fassen wir nun unsere heutigen Kenntnisse über den Chlorkalk unter Berücksichtigung obiger Tatsachen zusammen. Der Chlorkalk ist das Produkt der Einwirkung von Chlor auf Kalk. Zu dieser Reaktion ist die Gegenwart von Wasser nötig, da zwischen trockenem Chlor und trockenem Kalk keine Reaktion stattfindet (L u n g e und S ch ä p p i). Man kann also annehmen, daß zuerst eine Reaktion zwischen Chlor und Wasser stattfindet, wie dies auch W i n t e l e r annahm:



muß jedoch bemerken, daß diese Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr geringe Geschwindigkeit besitzt. Diese beiden Säuren — nach obiger Gleichung immer in äquivalenter Menge gebildet — werden von Kalk neutralisiert; diese Annahme gibt eine Erklärung dafür, warum im Chlorkalk immer äquivalente Mengen von Chlorid und Hypochlorit vorhanden sind. Im Anfang bilden sich wahrscheinlich basische Salze, die dann in neutrale übergehen, wobei immer ein Mol. HCl und ein Mol. HOCl zu gleicher Zeit neutralisiert werden, solange noch freie Basis vorhanden ist. Sobald aber der Kalk mit Säure abgesättigt ist, wird die Salzsäure die schwächere unterchlorige Säure verdrängen, die freie unterchlorige Säure wirkt auf ihre Salze chloratbildend, wie dies schon Gay-Lussac annahm, und es entsteht Chlorat neben der fünf-fachen Menge Chlorid. Es wäre also ein großer Fehler, wenn man die Chlorierung so weit treiben wollte, daß kein freier Kalk mehr vorhanden ist.

Es findet sich bekanntlich im Chlorkalk immer freier Kalk. Bolley nahm eine schützende Umhüllung desselben durch die bleichende Verbindung  $\text{CaOCl}_2$  an, welcher Ansicht sich die meisten, die sich mit der Chlorkalkfrage befassen, anschlossen. Ditz nimmt hingegen eine Molekularverbindung der Formel  $\text{CaO} \cdot \text{CaOCl}_2$  an. Weder für die eine, noch für die andere Formel läßt sich ein absoluter Beweis erbringen. Tatsächlich verhält sich der Kalk im Chlorkalk so, als ob er in freiem Zustande vorhanden wäre.

Was den Überschuß an Chlorealcium anbetrifft, den der Chlorkalk immer enthält, so ist dessen Vorhandensein ungezwungen durch die spontane Sauerstoffabspaltung des Hypochlorits zu erklären. Außerdem wird im Fabrikbetrieb stets ein wenig Salzsäure im Chlor vorhanden sein, die mit dem Kalk Chlorealcium bildet.

Bekanntlich ist die vorteilhafteste Wassermenge für die Chlorkalkbildung 1—2% Überschuß über das theoretische Hydrat,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , bei Anwendung von feuchtem Chlor, 2—4% bei Anwendung von trockenem Chlor. Allerdings findet auch bei geringerem Wassergehalt eine Chlorierung statt, ebenso auch bei größerem Wasserüberschuß, doch ist in beiden Fällen die Menge des bleichenden Chlors geringer, als beim optimalen Wassergehalte. Im ersten Falle fehlt es an der zum günstigsten Verlaufe der Reaktion nötigen Wassermenge, im zweiten Falle findet eine Hydrolyse des Hypochlorits statt, wodurch freie unterchlorige Säure ent-

steht, die auf ihre Salze chloratbildend einwirkt, wobei auch viel Chlorid sich bildet.

Der Chlorkalk löst sich im Wasser nur zum Teil auf, der unlösliche Teil besteht hauptsächlich aus Kalk; die Lösung verhält sich, als wären Calciumhypochlorit und Chlorealcium in ihr gelöst. Beim Erhitzen geht Chlorkalk in Chlorealcium und Calciumchlorat über, gibt aber kein Chlor ab.

Was das Verhalten gegen Kohlensäure anbetrifft, so widersprechen sich die Angaben der einzelnen Autoren. Manche fanden, daß Chlorkalk bei dieser Reaktion Chlor und unterchlorige Säure abgibt, andere nur Chlor. Dieser Widerspruch ist wahrscheinlich durch die verschiedene Geschwindigkeit des angewandten Kohlensäurestromes zu erklären. Die Kohlensäure setzt aus dem Hypochlorit die unterchlorige Säure in Freiheit, diese wirkt auf Chlorid ein, indem es dasselbe in Hypochlorit überführt unter Freimachen von Chlor. Ist der Kohlensäurestrom langsam, so kann diese Reaktion in ausgedehntem Maße stattfinden, und im abziehenden Gas wird keine unterchlorige Säure zu finden sein, ist der Kohlensäurestrom schnell, so führt er die unterchlorige Säure fort, bevor sie reagieren kann.

Meine Versuche haben ergeben, daß der auf dem oben beschriebenen Wege hergestellte „synthetische Chlorkalk“ gegenüber der Kohlensäure sich verschieden von dem Handelsprodukt verhält, indem letzteres in derselben Zeit viel mehr Chlor abgibt. Der synthetische Chlorkalk ist jedenfalls ein Gemisch von Calciumhypochlorit und Chlorealcium; bei diesem wird eine Menge Chlor abgeschieden, die ungefähr dem Hypochlorit entspricht, Hingegen wird beim Handelschlorkalk über 80% des „bleichenden“ Chlors abgespalten, wobei natürlich unter einem Mol. bleichenden Chlors ein Hypochlorit- und ein Chloridchlor zusammen zu verstehen sind. Vielleicht ist dies dadurch zu erklären, daß die beim Handelsprodukt in Freiheit gesetzte unterchlorige Säure intramolekular in statu nascendi auf das im Molekül vorhandene Chlorid wirkt, dieses in Hypochlorit überführt und es für die Kohlensäure angreifbar macht. Beim „synthetischen“ Chlorkalk liegen die Verhältnisse anders, da hier ein mechanisches Gemisch vorliegt. Bei dieser Annahme wird die zuerst von Odling aufgestellte, von Lunge adoptierte Formel  $\text{CaClOCl}$ , d. h. die einer wirklichen chemischen Verbindung und nicht eines mechanischen Gemenges von  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  und  $\text{CaCl}_2$  sehr wahrscheinlich, da diese auch den sonstigen Tatsachen, wie schon frühere Untersuchungen gezeigt haben, am besten gerecht wird.

## Sitzungsberichte.

### Chemische Gesellschaft zu Heidelberg.

Sitzung vom 14./12. 1906.

Vorsitzender Prof. Th. Curtius. Ernst Mohr berichtet über Versuche, welche er mit F. Köhler und H. Ulrich zur Untersuchung des Verhaltens des Isatosäureanhydrids an-

gestellt hat. Bei der Darstellung von Isatosäure-anhydrid aus Phthalimid, Natriumhypochlorit und Natronlauge nach dem Verfahren des D. R. P. 127 138 entsteht unter gewissen Umständen neben Isatosäureanhydrid ein Natriumsalz, welches beim Ansäuern mit Essigsäure o-Amidobenzoylanthranilsäure (Anthranoylanthrynsäure)