

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 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 CaClOCl , d. h. die einer wirklichen chemischen Verbindung und nicht eines mechanischen Gemenges von $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ und 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.

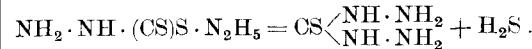
Vorsitzender Prof. Th. Curtius. Ernst Mohr berichtet über Versuche, welche er mit F. Köhler und H. Ulrich zur Untersuchung des Verhaltens des Isatosäureanhydrids an-

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)

$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ liefert¹⁾. Daß diese komplizierte Säure bei dem Prozeß sekundär aus dem Isatosäureanhydrid entsteht, beweisen folgende Versuche. Erwärmst man Isatosäureanhydrid mit Wasser und setzt tropfenweise verdünnte Natronlauge zu, so erhält man eine Lösung, aus welcher durch Essigsäure o-Amido-benzoylantranilsäure (Anthranoylantranilsäure) gefällt wird. Setzt man zu einer wässrigen Suspension von feinpulverisierter Anthranilsäure und Isatosäureanhydrid bei Zimmertemperatur tropfenweise verd. Natronlauge unter Vermeidung eines Überschusses der letzteren, so erhält man eine klare Lösung, welche beim Ansäuren mit Essigsäure Anthranoylantranilsäure abscheidet. Diese Synthesen sind Analoga der von Kolbe mitgeteilten Anthranoylierung des Ammoniaks und Anilins mittels Isatosäureanhydrid.

Robert Stollé berichtet über: „Die Darstellung und die Eigenschaften des Thiocarbohydrazids“. Das Thiocarbohydrazid ließ sich durch Einwirkung einer ätherischen Lösung von Thiophosgen auf

Hydrazinhydrat gewinnen; bequemer erhält man es aber beim Eindampfen einer wässrigen Lösung von dithiocarbazinsaurem Hydrazin, einer Substanz, die bereits früher von Curtius aus Hydrazinhydrat und Schwefelkohlenstoff dargestellt worden ist. Die Bildung des Thiocarbohydrazids erfolgt nach der Gleichung



Schwefelwasserstoff scheint als solcher aber nicht zu entweichen, sondern wird anscheinend unmittelbar durch den Sauerstoff der Luft zu Schwefel oxydiert. Der Vortragende beabsichtigt, die Einwirkung von salpetriger Säure, Ammoniak und Hydrazinhydrat auf Thiocarbohydrazid zu untersuchen.

Erich Ebler demonstriert eine *Uvioletlampe*, welche ihm von der Firma Schott und Genossen in Jena in entgegenkommenster Weise für wissenschaftliche Zwecke überlassen wurde.

A. Klages.

Referate.

I. 8. Elektrochemie.

Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Cermetall und der übrigen sogenannten Ceritmetalle (Lanthan, Neodym, Praseodym usw.) durch Elektrolyse der Chloride dieser Metalle. (Nr. 172 529. Kl. 40c. Vom 24./9. 1905 ab. Dr. Wilhelm Borchers in Aachen und Dr. Ing. Lorenz Stockem in Nürnberg.)

Patentanspruch: Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Cermetall und der übrigen sogenannten Ceritmetalle (Lanthan, Neodym, Praseodym usw.) durch Elektrolyse der Chloride dieser Metalle, dadurch gekennzeichnet, daß man vor der Entwässerung der Chloridlösungen bzw. der kristallisierten Chloride dieser Metalle Calciumchlorid annähernd in dem durch die Formel $\text{CeCl}_3 + \text{CaCl}_2$ gegebenen Verhältnisse zuschlägt, dann das Salzgemisch bzw. entstehende Doppelsalz entwässert, schmilzt und die Schmelze in bekannter Weise der Elektrolyse unterwirft. —

Der Zusatz von Calciumchlorid verringert beim Eindampfen und beim Calcineren und Einschmelzen der calcinierten Salzmasse die Bildung von Oxyden auf ein äußerst geringes Maß, und es wird eine Salzschnelze von vorzüglicher Leitfähigkeit erhalten. Günstig wirkt auch ein kleiner Zusatz von Flußspat. Schließlich ermöglicht das Calciumchlorid auch noch dann eine Möglichkeit der elektrolytischen Verarbeitung von Cerchlorid, wenn dieses die sonst als nachteilig angesehenen Phosphatverunreinigungen enthält. Wiegand.

Verfahren zur Herstellung von Nickelniederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Mag-

nesiumkontakte. (Nr. 172 921. Kl. 48a. Vom 20./6. 1905 ab. Elektro-Metallurgie, G. m. b. H. in Berlin. Zusatz zum Patente 127 464 vom 15./2. 1899.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Nickelniederschlägen unter Benutzung von Aluminium- und Magnesiumkontakten nach Patent 127 464, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad neben den zu zersetzenden Metallsalzen und den bekannten Leitsalzen, wie Chlorammonium, Sulfaten und Zitraten von Alkalien so viel Ätznatron enthält, daß eine die Wirkung des Kontaktmetalls auslösende alkalische Reaktion erhalten wird. —

Die Vorschriften des Hauptpatentes sollen für die Zusammensetzung eines Nickelbades so abgeändert werden, daß die Lebensdauer des Bades erheblich vergrößert wird. Zu diesem Zwecke ist für die Aufrechterhaltung einer stets alkalischen Reaktion des Bades zu sorgen, und es werden die nach dem Hauptpatent verwendeten Alkaliphosphate, Pyrophosphate und Carbonate durch ein anderes billiges Alkali, z. B. Natronlauge, ersetzt. Wiegand.

Elektrolytischer Apparat zur Erzeugung von Bleichlauge. (Nr. 174 237. Kl. 12i. Gr. 8. Vom 23./3. 1905 ab. Richard Koether in Cunewalde [Sachsen].)

Patentanspruch: Elektrolytischer Apparat zur Erzeugung von Bleichlauge mit doppelpoligen aus Platinfolie und Kohlenplatten zusammengesetzten Elektroden, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Kohlenplatte und der Platinfolie eine Nichtleiterplatte eingeschaltet ist, zu dem Zwecke, möglichst dünne Platinfolie verwenden zu können. —

Die Erfindung ermöglicht die Benutzung sehr dünner Platinfolien, sogar solcher mit Löchern,

¹⁾ Berl. Berichte 39, 1057, 1451 (1906).