

Die Wärmetönung bei der Chlorkalkbildung.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN und Dipl.-Ing. GEORG MÜLLER.

Aus dem Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule zu Breslau.

(Eingeg. 15./10. 1924.)

Chlorkalk wird seit etwa 120 Jahren in größtem Maßstabe industriell erzeugt. Der Praktiker weiß wohl, daß der Erfolg der Chlorkalkherstellung sehr wesentlich mit den Temperaturverhältnissen zusammenhängt, und daß im Winter oder bei Kühlung ein hochwertiger Chlorkalk, im Sommer, oder bei schlechter Kühlung, ein minderwertiger entsteht. Man hat empirisch gefunden, daß die beste Chlorierungstemperatur zwischen 10 und 60° liegt und zweckmäßig auf 40—45° gehalten wird. Die eigentliche Wärmetönung bei der Chlorkalkbildung ist bis heute unbekannt. Das ist um so merkwürdiger, als ein solcher Zahlenwert bei der Konstruktion der neueren mechanischen Apparate zur Berechnung der Kühlflächen eigentlich hätte als Grundlage dienen müssen.

In der gesamten Literatur findet sich nur eine einzige kurze Notiz von Hurter¹⁾, welche diesen Punkt betrifft; sie lautet: „Nach meinen eigenen Bestimmungen beträgt die bei der Bildung von 36 %igem Chlorkalk frei werdende Wärme 195 cal für eine Gewichtseinheit Chlorkalk“. Leider ist außer diesen zwei Zeilen nichts weiter angegeben, so daß nichts über die Zuverlässigkeit dieser Zahl zu ermitteln ist. Die Zahl selbst ist aber ganz sicher unrichtig. Da sich die Zahl auch theoretisch nicht berechnen läßt, einerseits, weil der Chlorkalk keine bestimmte Formel hat, andererseits, weil die thermischen Daten über die unterchlorige Säure sehr unzuverlässig sind, so haben wir versucht, die Wärmetönung bei der Chlorkalkbildung experimentell zu bestimmen.

Die Apparatur.

Als Calorimetergefäß wurde ein versilberter Weinhold'scher Becher von 20 cm Höhe und 8 cm Weite benutzt. Das eigentliche Reaktionsgefäß war ein ringförmiges Glasgefäß mit flachem Boden und zwei Ansatzstutzen, ähnlich den Ringkühlern der Technik. Zu dem einen Stutzen führte das Chlorzuleitungsrohr, während das Ableitungsrohr von dem andern Stutzen ausging und schlangenförmig, wie eine Kühltülle, ausgebildet war, um die entstehende Wärme an das Calorimeterwasser vollständig zu übertragen. Die Rohre waren in die Stutzen gut eingeschliffen. In die Zu- und Ableitungsrohre waren oben feine Thermometer eingesetzt; im Calorimeter befand sich innerhalb des von der Schlange und dem Reaktionsgefäß gebildeten Raumes das Beckmann-Thermometer, außerhalb eine mechanisch betriebene Rührvorrichtung, ähnlich der in den für Heizwertbestimmungen gebrauchten Calorimetern. Oben war das Weinhold-Gefäß mit einem zweiteiligen Deckel abgeschlossen.

Die Eichung der Apparatur.

Die Eichung des Calorimeters geschah elektrisch mit einem Widerstand aus seideumspinnenen Manganindraht von 0,2 mm Stärke, der auf einen Glasstab gewickelt, in einem verschlossenen Röhrchen von 6 cm Länge untergebracht und gegen das Calorimeterwasser sehr gut abgedichtet war. Der Widerstand des Drahtes betrug unverändert 27,913 Ohm. Das Calorimetergefäß wurde jedesmal mit 500 g Wasser beschickt; mehr Wasser durfte wegen der geringen Temperaturerhöhung nicht angewandt werden, mit weniger Wasser waren nicht alle Apparaturteile bedeckt.

Zunächst wurde der Wasserwert des Calorimeters bestimmt. Es wurde eine Zeitlang gerührt, bis alle Temperaturunterschiede sich ausgeglichen hatten, dann erfolgte die Gangbeobachtung der Vorperiode, die zehn Ablesungen (alle halben Minuten) umfaßte, dann wurde der Stromkreis geschlossen und gleichzeitig die Stoppuhr ausgelöst, mehrere Minuten weiter beobachtet, der Strom unterbrochen und durch zehn Ablesungen der Gang der Nachperiode festgestellt. Die Berechnung der Korrektur für die beobachtete Temperaturerhöhung geschah nach Roth²⁾. Da diese Rechenart im allgemeinen nur für Reaktionen gilt, die schnell verlaufen und bei denen auch der Temperatenausgleich schnell vor sich geht, während es sich bei unseren Versuchen um einen allmählichen Wärmeanstieg und einen langsamen Wärmeausgleich handelt (die Hauptperiode umfaßte bis zu 22 und mehr Ablesungen), so wurde auch noch nach Regnault-Pfaundler³⁾ gerechnet. Der Unterschied war aber unbedeutend, die korrigierte Temperaturerhöhung betrug 0,5364 gegen vorher 0,5367°. Der mittlere Wasserwert war: 60,62 cal. Auf die Einzelheiten der calorimetrischen Bestimmung braucht hier nicht näher eingegangen zu werden. Die Eichungen wurden vor und nach jedem Versuche vorgenommen.

Eine mögliche Fehlerquelle bei Ausführung der Versuche bestand darin, daß hier nicht eine abgemessene Chlormenge mit dem Kalkhydrat im Reaktionsgefäß zur Einwirkung gebracht werden konnte, sondern, daß dauernd Chlorgas zu- und abströmte, hierdurch konnte möglicherweise Wärme zu- oder abgeführt werden. Hierüber wurden besondere Versuche angestellt. Es wurde der Gang des Calorimeters ohne Gasdurchtritt beobachtet, dann wurde Chlorgas in gleichmäßigem Strome durch den Apparat geschickt (natürlich ohne, daß Kalk im Reaktionsgefäß war), und durch Beobachtung der beiden sehr empfindlichen Gasthermometer und des Beckmann-Thermometers der Einfluß festgestellt. Aus aufgenommenen Kurven ergibt sich, daß die Temperaturänderung der beiden Thermometer proportional war, und daß auf das Beckmann-Thermometer kein Einfluß ausgeübt wurde, wenn die Strömungsgeschwindigkeit gering gehalten wurde. Bei einem Gasstrom von 150 Blasen in der Minute war der Gang des Thermometers noch konstant. Geringere Gasgeschwindigkeiten konnten nicht gut verwendet werden, da dann der Chlorierungsprozeß zu lange dauerte und der Temperaturanstieg während des Versuches zu langsam vor sich ging.

Weiter wurde noch festgestellt, daß der Wärmeausgleich im Calorimeter, wenn Kalk im Reaktionsgefäß war, ein vollständiger war und keine Wärme von den austretenden Gasen abgeführt wurde. Diese Beobachtungen wurden bei jedem Versuche angestellt.

Die Versuche.

Zunächst wurde die Apparatur im Trockenschrank getrocknet, dann wurden in eine Reibschale 4 g Kalkhydrat abgewogen und dieses aus einer Pipette mit soviel Tropfen Wasser versetzt, daß genau 4 % Wasserüberschuß vorhanden war; von dem gut durchgemischten Kalk wurden nun genau 2 g in das Reaktionsgefäß gebracht, die Apparatur zusammengebaut, bei geschlossenen Gashähnen der Gang beobachtet und nach der letzten Ablesung am Beckmann-Thermometer in der Vorperiode die Hähne geöffnet und solange Chlor durchstreichen gelassen, bis der Gang des Beckmann-Thermometers wieder regelmäßig war; dann wurde der Chlorstrom abgestellt, und noch einige Zeit weiter beobachtet. Der gebildete Chlorkalk wurde sofort in ein Wägegläschen gebracht, eine gewogene Menge mit Wasser verrieben, in eine Meßflasche gespült, aufgefüllt, und sofort ein aliquoter Teil mit arseniger Säure und Jod titriert.

¹⁾ Dingl. Pol. J. 1877, S. 431.

²⁾ Phys.-chem. Übungen, 2. Aufl., S. 70.

³⁾ Ann. 373, 254.

Zu den ersten Versuchen wurde ein aus reinem Marmor erbrannter Kalk verwendet, der jedoch nur ein Hydrat von 87,45 % ergab. Mit diesem Material konnten nur Chlorierungen bis zu 36 % bleichendes Chlor erreicht werden. Auch ergaben sich allerlei andere Schwierigkeiten. Es wurden deshalb neue Versuche angestellt mit einem reinen Kalk, der aus reiner Chlorcalciumlösung mit Ammoncarbonat gefällt, dann gebrannt und gelöscht war. Das so erhaltene Kalkhydrat wurde nochmals gegläht, um eine für die Aufnahme von Chlor besonders geeignete Form zu erzielen. Dann wurde der Kalk mit

überschüssigem Wasser gelöscht, bei 120° im kohlen-säurefreien Luftstrom getrocknet und der Gehalt des Produktes durch Titration festgestellt; gefunden wurden 99,76 bzw. 100,05 und 99,87 %, im Mittel also 99,89 % Ca(OH)_2 .

Mit diesem Kalke wurde eine Versuchsreihe angestellt, bei dem je 2 g des Kalkhydrates (mit 4 % Wasser-überschuß) in das Reaktionsgefäß eingebracht war. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle 1 zusammengestellt; auf die Wiedergabe des calorimetrischen Zahlenmaterials muß verzichtet werden.

Tabelle 1.

Angewandt Ca(OH)_2 + 4 H_2O g	Gewogene Chlor- zunahme g	Zur Titration verwendeter Chlorkalk g	Bleichendes Chlor g	Bleichendes Chlor im Chlorkalk %	Temperatur- erhöhung °C	Wärmetönung für 1 g Chlorkalk cal	Wärmetönung für 1 g Chlorgas cal
2,0	1,4022	3,1920	1,3002	40,73	0,5949	97,92	237,60
2,0	1,4258	3,3068	1,3514	40,88	0,6034	98,64	237,00
2,0	1,4568	3,2441	1,3298	41,49	0,6076	98,44	233,58
2,0	1,4816	3,3206	1,4007	42,18	0,6142	98,58	232,16
2,0	1,4812	3,3538	1,4014	41,79	0,6163	99,15	233,01
2,0	1,4809	3,1938	1,3458	42,14	0,6143	98,83	232,30
				41,56		98,56	234,27

Eine Betrachtung der Zahlen der Tabelle zeigt, daß die vom Kalk aufgenommene Chlormenge etwas schwankt, und auch die Gehalte des entstandenen Chlorkalkes an bleichendem Chlor nicht ganz gleichmäßig zu erreichen waren (größte Differenz 1,4 %), dementsprechend sind auch die Wärmetönungen auf 1 g Chlorkalk bezogen, nicht ganz gleich, der größte Unterschied beträgt bei den sechs Versuchen aber nur 1,2 cal. Die Wärmetönungen auf die Menge des aufgenommenen Chlors bezogen, schwanken entsprechend. Nach dieser Versuchsreihe wäre als Mittelwert der Wärmetönung für die Chlorkalkbildung bei Herstellung eines Chlorkalkes von 41,5 % 98,56 cal anzusetzen.

Wir glaubten nun, daß die beobachteten geringen

Schwankungen der Wärmetönungen vielleicht darauf zurückzuführen seien, daß bei diesen Versuchen die Chloraufnahme sehr langsam vor sich ging und bis zu 37 Minuten dauerte. Auch hofften wir bei dünnerer Schicht des Kalkes (etwa 1 mm), noch bessere Chlorierungsergebnisse zu erhalten. Es wurde deshalb eine weitere Versuchsreihe mit nur 1 g Kalkhydrat angestellt, wobei der Boden des Reaktionsgefäßes nur eben mit Kalk bedeckt war. Hierbei verringerte sich zwar die Chlorierungszeit auf 22–25 Minuten, andererseits ging aber auch, da nicht weniger Calorimeterwasser genommen werden konnte, die Temperaturerhöhung auf 0,3° herunter.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2.

Angewandt Ca(OH)_2 + 4 H_2O g	Gewogene Chlor- zunahme g	Zur Titration verwendeter Chlorkalk g	Bleichendes Chlor g	Bleichendes Chlor im Chlorkalk %	Temperatur- erhöhung °C	Wärmetönung für 1 g Chlorkalk cal	Wärmetönung für 1 g Chlorgas cal
1,0	0,6730	1,5909	0,6271	39,90	0,2982	99,82	248,14
1,0	0,6788	1,5636	0,6259	40,02	0,3006	100,28	248,00
1,0	0,6852	1,5800	0,6391	40,45	0,3015	100,20	246,42
				40,10		100,10	247,52

Bei diesen Versuchen kam ein anderer Kalk wie in Tabelle 1 in Anwendung. Der erreichte Gehalt an Bleichchlor ist 40,10 %, also etwas geringer als vorher, dagegen sind die beobachteten Wärmetönungen trotzdem etwas größer, nämlich im Mittel 100,1 cal für 1 g Chlorkalk und 247,5 cal für 1 g aufgenommenes Chlor. Die beobachteten Temperaturerhöhungen sind zwar für 1 g Kalk fast genau halb so groß wie bei 2 g Kalk, aber die Chloraufnahme war bei den Versuchen mit 1 g Kalk geringer, daher die anscheinend viel größere Calorienzahl für 1 g aufgenommenes Chlor.

Der Unterschied der Durchschnittswerte der Wärmetönung für 1 g gebildeten Chlorkalk ist zwischen den beiden Versuchsreihen zwar nicht groß, nämlich 98,56 und 100,10, also 1,5 cal, er hat uns aber doch veranlaßt, eine größere Anzahl weiterer Versuche zu machen, um diese Unstimmigkeit zu beseitigen.

Es ist bekannt, daß in der Literatur verschiedene Theorien aufgestellt sind, zur Erklärung der Tatsache,

daß die Chlorierung des Chlorkalks nicht über eine gewisse Grenze hinauszubringen ist (z. B. Langes Umhüllungstheorie). Wir haben nun bei unseren Versuchen deutlich gesehen, daß für die Darstellung des Chlorkalks, d. h. für den Grad der Chlorierung die Darstellungsweise des Kalkhydrats, d. h. also dessen physikalische Beschaffenheit, ganz sicher von großem Einfluß ist. Es ist aber äußerst schwierig, auch nach ein und demselben Verfahren stets ein gleich beschaffenes Kalkhydrat mit derselben Chloraufnahmefähigkeit zu erzielen.

Inzwischen war die Arbeit von Kohlschütter und Feitknecht⁴⁾ über die verschiedenen Formen des Kalkhydrats erschienen, wonach je nach dem Ausgangsmaterial, der Art des Brennens und Lösens, Hydrate verschiedenen Lockerheitsgrades erhalten werden. Wir haben daraufhin auch noch Hydrate aus Oxalat, Carbonat, Nitrat usw. hergestellt, sie gaben aber alle viel schlechtere Chlorierungszahlen, und die von Kohl-

⁴⁾ Helv. chim. acta 6, 337.

Tabelle 3

Wasser- überschuß %	Gewogene Chlor- zunahme g	Zur Titration verwendeter Chlorkalk g	Bleichendes Chlor g	Bleichendes Chlor im Chlorkalk %	Temperatur- erhöhung ° C	Wärmetönung für 1 g Chlorkalk cal	Wärmetönung für 1 g Chlorgas cal
2,24	0,6246	1,5842	0,5952	37,57	0,2597	88,31	232,85
4,00	0,7137	1,5800	0,6391	40,45	0,3141	100,20	246,42
5,94	0,6750	1,6506	0,6427	39,94	0,2940	94,93	243,93
8,90	0,6770	1,6932	0,6472	38,22	0,2935	93,08	242,80
11,88	0,6740	1,7238	0,6388	37,06	0,2932	91,59	243,62

schütter angegebene Reihenfolge der „Lockerheit“ trat bei uns nicht in Erscheinung.

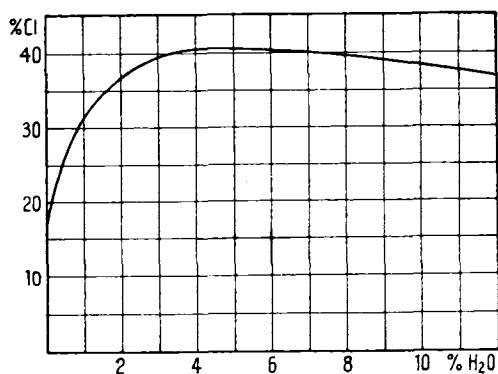
Wir müssen uns also vorläufig mit den gefundenen Wärmewerten begnügen und die höhere Zahl: 100,1 cal für 1 g Chlorkalk (40 % ig) als die wahrscheinlich richtigste annehmen.

Die geringe Unstimmigkeit unserer Wärmewerte ist bestimmt nicht auf die calorimetrische Arbeitsweise zurückzuführen, denn eine besonders angestellte Fehlerberechnung beweist, daß der Mittelwert des Fehlers bei der Eichung nur $\pm 0,19$ cal, bei den Versuchen der 1. Tabelle $\pm 0,17$ cal, bei der 2. Tabelle $\pm 0,13$ cal beträgt.

Einfluß des Wassergehaltes auf die Chlorierung.

Aus der Praxis ist bekannt, daß ein Kalkhydrat mit 4 % Wasser bei Verwendung trockenen Chlors die besten Chlorierungsresultate ergibt. Diese Erfahrungstatsache konnte von uns durch eine Versuchsreihe bestätigt werden, bei der 1 g Kalkhydrat (hergestellt wie vorher) mit verschiedenen Wassermengen vermischt der Chlorierung unterworfen wurde. Der Wasserüberschuß wechselte von 2–12 %. Bei den Versuchen der nachfolgenden Tabelle wurde aber nicht 1 g feuchtes Calciumhydroxyd eingewogen, sondern stets eine Menge, die 1 g trockenem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entsprach, wozu dann noch die angegebenen Feuchtigkeitsmengen kamen. Gleichzeitig wurden die dabei auftretenden Wärmetönungen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die Spalte 5 zeigt sehr deutlich, und noch besser die graphische Darstellung, daß der Gehalt an bleichendem Chlor im Chlorkalk mit der Zunahme des über-



Chlorierung eines Kalkes mit verschiedenem Wassergehalt.

schüssigen Wassers bis zum Optimum von 4 % ansteigt. Mit weniger Wasser ist die Chlorierung schlechter, mit mehr Wasser nimmt sie ebenfalls ab. Von 4 % Wasser ab bleibt die Wärmetönung, bezogen auf 1 g aufgenommenes Chlor fast gleich, dagegen sinkt durch den Wassergehalt der Gehalt des Chlorkalks an bleichendem Chlor, und umgekehrt fällt die Wärmetönung für 1 g nassen Chlorkalk mit Zunahme des Wassergehaltes. Bei nur 2 % Wasserüberschuß ist die Chlorierung und die Wärmetönung noch unvollständig.

Bei ganz trockenem Kalkhydrat und ganz trockenem Chlor müßten Chlorierung und Wärmetönung theoretisch gleich Null sein. Das ließ sich aber nicht so leicht verwirklichen. Es gelang erst, als das Chlor durch Schwefelsäure und Phosphorsäure getrocknet wurde, und als das Kalkhydrat im Reaktionsgefäß bei 120° getrocknet war. Vor dem Einleiten des Chlors zeigte das Beckmann-Thermometer in der Vorperiode einen Gang von + 0,001°/min., beim Einströmen des Chlorgases erhöhte sich der Gang bei den beiden nächsten Ablesungen auf 0,003°, wurde aber dann normal. Das Gewicht des Reaktionsgefäßes hatte um 0,0017 g zugenommen, aktives Chlor konnte aber im Kalk bei der Titration nicht nachgewiesen werden. Völlig trockenes Kalkhydrat und trockenes Chlor reagieren also tatsächlich nicht aufeinander, jede Spur Wasser leitet den Chlorierungsvorgang aber sofort ein. [A. 230.]

Anwendung und Bedeutung der elektrometrischen Titration bei der Reaktionsbestimmung unserer Böden.

Von H. NIKLAS und A. HOCK.

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Hochschule Weihenstephan.

(Eingeg. 4./10. 1924.)

Die Messung der Reaktion eines Bodens kann nach zwei großen Gesichtspunkten erfolgen: 1. durch Bestimmung der Gesamtsäure oder Alkalitätsmenge, 2. durch Messung der Wasserstoffionenkonzentration. Von beiden Verfahren gibt es eine Reihe Untersuchungsmethoden, mit denen man einen mehr oder weniger guten Aufschluß über den Reaktionszustand eines Bodens erhalten kann. Die Prüfung eines Bodens auf Acidität oder Alkalität soll jedoch nicht nur nach einem dieser quantitativen Meßverfahren erfolgen, sondern beide Methodengruppen gehören zur eindeutigen Reaktionsbeurteilung nebeneinander angewandt. In letzter Zeit strebt man vielfach dahin, der Wasserstoffionenkonzentrationsmessung besonderes Gewicht beizulegen, da man annimmt, daß sowohl Bodenzustand, wie Pflanzen- und Bakterienleben eng mit dieser zusammenhängen, ähnlich den engen Beziehungen zwischen vielen Vorgängen der Biologie, Gärungstechnik usw. und der Wasserstoffionenkonzentration.

Im hiesigen Institut wird die Prüfung der land- und forstwirtschaftlichen Böden auf ihre Reaktion sowohl durch Messung der Wasserstoffionenkonzentration als auch der Totalacidität- und Kalkgehaltsbestimmung ausgeführt; nebenher wird ferner die biologische Azotobaktermethode angewandt. In letzter Zeit wird außerdem die elektrometrische Titration in den Dienst der Reaktionsprüfung der Böden gestellt. Während die elektrometrische Titration schon seit längerer Zeit in vielen Zweigen der Wissenschaft mit Erfolg angewandt wird, wurde in der Agrikulturchemie noch wenig von ihr Gebrauch gemacht. Im folgenden soll kurz auf die Ausführung der elektrometrischen Titration eingegangen werden.