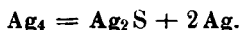


Diese Eigenschaften beweisen, dass wir es hier mit einer wirklichen Verbindung, nicht mit einem Gemenge zu thun haben.

Das Sulfür unterliegt von den beiden beim Oxydul beobachteten Zersetzungsreactionen wesentlich nur der zweiten. Nur wenn man das feuchte Product bei 100° zu trocknen versucht, geht Schwefel weg und das Product enthält mehr Metall, als berechnet. Allein diese Erscheinung, durch Wasserdampf schon bei 100° zersetzt zu werden, zeigen viele Schwefelverbindungen. Ebenso ist es nicht zu verwundern, dass es bei längerem Stehen unter Schwefelkaliumlösung an diese etwas Schwefel abgibt und dann in der Mischung verändert erscheint. Aber sehr interessant ist es, dass sich das Sulfür sowohl beim Stehen unter reinem Wasser, als beim Trocknen leicht umlagert nach der Gleichung:



Das umgelagerte Sulfür giebt dann alle Reactionen eines Gemenges von Metall und Sulfid: verdünnte Salpetersäure zieht nunmehr Metall aus; concentrirte Salzsäure, Cyankaliumlösung, Permanganat hinterlassen metallisches Silber. Die analytischen Ergebnisse bleiben natürlich die gleichen und wir haben hier ein ausgezeichnetes Beispiel, dass die analytischen Zahlen allein für die Sonderexistenz eines solchen Körpers nichts beweisen, sondern von Eigenschaften und Reactionen gestützt werden müssen.

### 306. G. Lunge und R. Schoch: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkalk, und dessen Constitution.

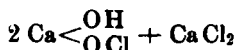
(Eingegangen am 10. Mai.)

Die Frage, welche Formel dem Chlorkalk, d. h. dessen wesentlichem Bestandtheile, zukomme, ist durch verschiedene Untersuchungen des Einen von uns, gemeinschaftlich mit Schaeppi und später mit Naef<sup>1)</sup>, dahin beantwortet worden, dass die Formel  $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$  angenommen werden muss. Namentlich ist auch nachgewiesen worden, dass der im festen Chlorkalk stets vorhandene Ueberschuss von Kalk ein wechselndes, unwesentliches und bis auf einen kleinen Betrag verringerbares Moment ist, auf welches in der Formel des Chlorkalks

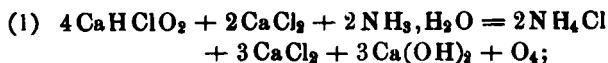
<sup>1)</sup> Dingl. Journ. 237, 63; Chemische Industrie 1881, S. 289; Ann. Chem. Pharm. 219, 129.

keine Rücksicht genommen werden darf. Nachdem die Bekämpfung unserer Ansicht durch Kraut<sup>1)</sup>, welcher übrigens keine bestimmte Formel für Chlorkalk aufstellt, von dem Einen von uns als unbegründet erwiesen worden war<sup>2)</sup>, und nachdem Trant O'Shea<sup>3)</sup> auf einem ganz anderen Wege zu demselben Resultate wie wir gekommen war, schien diese Sache erledigt. Da jedoch von E. Dreyfus<sup>4)</sup> ein, wenn auch schon auf den ersten Blick sehr wenig stichhaltiger Einspruch dagegen erhoben worden ist, so haben wir uns der Aufgabe unterzogen, die Angaben von Dreyfus näher zu prüfen. Wir berichten an dieser Stelle nur ganz kurz über diese Untersuchung, welche in Schoch's Inaugural-Dissertation (Zürich 1887) ausführlich beschrieben ist.

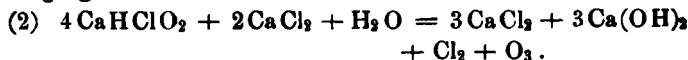
Dreyfus spricht sich auf Grund folgender Versuche gegen die die Formel  $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Cl}$  und für diejenige von Stahlschmidt:



aus. Er behandelt festen Chlorkalk mit einer Mischung von Ammoniakflüssigkeit und Weingeist, erhitzt zum Kochen, filtrirt und bestimmt den in Lösung übergegangenen Kalk durch Füllen mit Oxalsäure. Zweitens bringt er Chlorkalk zum Schmelzen, nimmt den Rückstand mit verdünntem Weingeist auf und bestimmt im Filtrate wiederum den Kalk. In beiden Fällen soll angeblich die Hälfte des »nutzbaren« (d. h. nicht an Kohlensäure und Chlorsäure gebundenen) Kalks in Form von Chlorcalcium in Lösung gehen und die andere Hälfte als Kalkhydrat im Rückstand bleiben. Belegt wird dies für den ersten Fall (Zersetzung mit Ammoniak) durch zwei, »aus vielen derartigen Bestimmungen ausgewählte« Analysen; für den zweiten Fall (Zersetzung durch Schmelzen) überhaupt gar nicht. Für den Vorgang beim Kochen mit Ammoniak und Weingeist (was für eine Rolle der letztere spielen soll, darüber sagt Dreyfus kein Wort), stellt er folgende Gleichung auf<sup>5)</sup>:



für den Vorgang beim Schmelzen:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 214, 354; 221, 108.

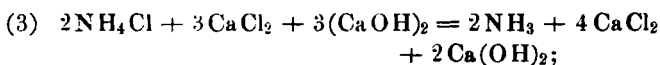
<sup>2)</sup> Lunge, Annalen 223, 106.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Society 43, 410.

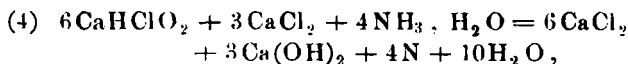
<sup>4)</sup> Bull. soc. chim. 42, 600.

<sup>5)</sup> Wir erlauben uns, die im Original in Aequivalentformeln gegebenen Gleichungen in die ausserhalb Frankreichs allgemein gebräuchlichen neueren Formeln zu übersetzen.

Diese Gleichungen zeigen allerdings auf der rechten Seite ebenso viel Kalk als Chlorcalcium wie als Hydrat; aber grade aus ihnen würde sich die Dreyfus'sche Theorie schon ohne alle Versuche selbst widerlegen, wobei wir von Kleinigkeiten, wie der Anführung von Kalkhydrat in einem Schmelzproduct, absehen wollen. Da nämlich im ersten Falle Dreyfus das Gemisch zum Kochen erhitzt, was bei nicht sehr grossem Ueberschusse von Ammoniak einige Zeit lang fortgesetzt werden muss, so muss selbstverständlich das auf der rechten Seite der Gleichung (1) auftretende Chlorammonium von dem Kalkhydrat zersetzt werden, und muss die Gleichung folgende Gestalt annehmen:



man müsste also nicht die Hälfte, sondern zwei Drittel des Kalks als  $\text{CaCl}_2$  wiederfinden und es könnte also gar nicht das Resultat der angeblichen Reaction (2) hiermit übereinstimmen. Herr Dreyfus übersieht ferner den allgemein bekannten und in der Analyse unterchlorigsaurer Salze sehr vielfach benutzten Umstand, dass man die letzteren durch Kochen mit Ammoniak quantitativ zu Chloriden reduciren kann, und seine Gleichung (1) zeichnet sich schon von vornherein als reines Phantasiestück durch den Umstand, dass er die Einwirkung des Ammoniaks auf Chlorkalk unter Entwicklung von Sauerstoff und Verwandlung sämtlichen Ammoniaks in Salmiak vor sich gehen lässt. Wie die Gleichung (3) zeigt, würde nach seiner Theorie das Ammoniak gar nicht verändert, und würde nur durch eine Art Contactwirkung den Chlorkalk in Chlorcalcium, Kalkhydrat und Salmiak spalten. Zwar weiss Dreyfus, dass »einige Chemiker« (richtiger gesagt, sämtliche Chemiker) die Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkalk unter Entwicklung von Stickstoff vor sich gehen lassen, was er so formulirt:



aber er nimmt dies als falsch an, augenscheinlich ohne sich durch Versuche davon zu überzeugen, welches der Gase, ob Sauerstoff oder Stickstoff, wirklich frei wird. Uebrigens ist die Gleichung (4) allerdings unrichtig, aber nur insofern, als sie von einer unrichtigen Chlorkalkformel ausgeht; vergleiche Gleichung (5).

Das Gesagte sollte wohl genügen, um zu beweisen, dass auf die ganze Dreyfus'sche Auslassung von vornherein kein Gewicht zu legen ist. Es erschien aber besser, selbst in einem so wenig zweifelhaften Falle unseren Widerspruch auch durch positive Versuche zu stützen; hierbei konnten einige bisher noch nicht genauer untersuchte

Reactionen im Einzelnen festgestellt werden, und liess sich auch noch etwas für die Praxis Brauchbares daran knüpfen.

Die im Folgenden kurz zu erwähnenden Versuche wurden mit Chlorkalk angestellt, den wir selbst mit aller Sorgfalt aus einem sehr reinen Kalk darstellten. Es wird genügen, die Analyse der ersten von uns erhaltenen Partie zu geben, welche zu einem grossen Theile der Versuche diene.

CaO . . . . .	40.71 pCt.		
Bleichendes Chlor .	40.08	»	(= 31.61 CaO)
Chlor als $\text{CaCl}_2$ . .	1.27	»	(= 1.00 »)
Chlor als Chlorat. .	0.20	»	(= 0.11 »)
$\text{CO}_2$ . . . . .	1.24	»	(= 1.58 »)
<hr/>			
34.30			

Schon die Analyse zeigt dass, abgesehen von dem als Chlorid, Chlorat und Carbonat vorhandenen, auf 31.61 Theile CaO in Form von  $\text{CaOCl}_2$  nur noch 6.41 Theile übrig bleiben, welche man sich als Hydrat denken muss. Dies macht nur ein Sechstel der »nutzbaren« Menge des Kalks (= 38.02) aus, nicht ein Drittel, wie man nach Stahlschmidt's Theorie erwarten müsste. Auch in den früheren Versuchen des Einen von uns mit Schaeppi hatten wir dies hervorgehoben. Nach Dreyfus hätte man nun bei der Behandlung mit Ammoniak die Hälfte des »nutzbaren« Kalks in Lösung finden sollen, selbstredend vermehrt um die dem Chlorid und Chlorat entsprechenden Mengen, also  $19.01 + 1.00 + 0.11 = 20.12$  pCt. vom Chlorkalk. In Wirklichkeit ergab sich Folgendes:

1. 6 Versuche mit gleichen Raumtheilen Alkohol von 0.812 und Ammoniakflüssigkeit von 0.920. In Lösung gegangen: 32.51 bis 34.49 pCt. CaO.
2. 6 Versuche mit 9 Theilen Alkohol auf 1 Theil Ammoniakflüssigkeit: 28.99 bis 29.99 bis 29.15 pCt. CaO in Lösung.
3. 7 Versuche mit 19 Theilen Alkohol auf 1 Theil Ammoniakflüssigkeit: 28.33 — 31.61 pCt. CaO in Lösung.

Bei diesen Versuchen wurde die Temperatur auf 20—60° (Siedepunkt des Gemisches) gehalten, ohne dass ein Unterschied in dieser Beziehung merklichen Einfluss auf die Menge des entstehenden Chlorcalciums zeigte. Die Schwankungen im Betrage des Letzteren hingen augenscheinlich mit der verschiedenen Concentration des alkoholischen Ammoniaks und dem mehr oder weniger grossen Ueberschusse desselben zusammen. In allen Fällen betrug die gelöste Kalkmenge weit aus mehr, als nach Dreyfus' Theorie möglich gewesen wäre.

Dreyfus hatte augenscheinlich mit einem Gemisch von gewöhnlicher wässeriger Ammoniakflüssigkeit und Alkohol gearbeitet (im

Original heisst es: »ammoniaque additionné d'alcool«). Trotzdem stellten wir zur Ergänzung des Materials auch zwei Versuche mit absolutem Alkohol an, der mit gut getrocknetem Ammoniakgas gesättigt war. Der Chlorkalk wurde hiermit bis eben zum Kochen erwärmt stehen gelassen, filtrirt und mit derselben Flüssigkeit ausgewaschen. Hierbei ging nun allerdings viel weniger Kalk als früher in Lösung, nämlich 19.71—19.75 pCt., also sogar etwas weniger als die Hälfte des »nutzbaren« Kalks. Aber abgesehen davon, dass Dreyfus gar nicht in dieser Weise gearbeitet hat, zeigte sich gerade hierbei am besten, wie unbrauchbar zur Entscheidung der vorliegenden Frage die Versuche mit alkoholischem Ammoniak sind, und zwar um so mehr, je grösser die Menge des Alkohols im Verhältniss zum Ammoniak oder Wasser ist. Der Chlorkalk giebt nämlich sofort eine Reaction mit dem Alkohol, wobei unter Fällung von Kalkhydrat gechlorte organische Körper entstehen, wie Chloroform, Chloral, Chloräthyl u. dergl., je nach den begleitenden Umständen, wie Concentration u. s. w. Der Geruch nach solchen Körpern, wie auch der nach Aldehyd, war sehr deutlich zu spüren, während bei den mehr wässrigen Gemischen ein mehr stechender Geruch (nach Chlorstickstoff?) auftrat. Das in organischen Substanzen gebundene Chlor kann natürlich nicht als Chlorcalcium wiedergefunden werden. Die Reaction zwischen Chlorkalk und Ammoniak wird also durch den Alkohol in höchst störender Weise complicirt und es ist ganz hoffnungslos, Versuche zur Ermittlung der Constitution des Chlorkalks in dieser Weise anstellen zu wollen. Alles dies wird sich jeder Chemiker schon von vornherein sagen; warum Dreyfus trotzdem nicht wässriges Ammoniak angewendet, sondern dasselbe mit Weingeist gemischt hat, darüber sagt er kein Wort, und nimmt auch in seinen Gleichungen keinerlei Rücksicht darauf.

Wir holten natürlich seine Unterlassung nach und stellten auch noch einige Versuche mit wässrigem Ammoniak, ohne Weingeist, an. Hierbei gingen 34.76—36.06 pCt. Kalk in Lösung, d. h. ausser den 34.30 pCt., welche die Analyse von vornherein erfordert, auch noch ein wenig mehr Kalk in Form von Hydrat, wie man dies erwarten konnte, entsprechend der lösenden Wirkung der Flüssigkeit.

Hiermit war die eine Seite der Frage erledigt; es hatte sich durch sehr zahlreiche Versuche gezeigt, dass von einer gleichmässigen Spaltung des »nutzbaren« Kalks im Chlorkalk in eine lösliche und eine unlösliche Hälfte nicht die Rede sein kann. Ebenso wenig findet man eine Spaltung in ein unlösliches Drittel und zwei in Lösung gehende Drittel, wie sie sich durch Umwandlung der Gleichung (1) in (3) ergeben würde. Es fragte sich aber noch weiter, ob denn irgend etwas Wahres an der Behauptung von Dreyfus sei, dass bei dieser Reaction das Ammoniak unverändert bleibt, und dass das entweichende

Gas nicht Stickstoff, sondern Sauerstoff ist. Bekanntlich hat man bisher allgemein angenommen, dass bei der Einwirkung von Chlorkalk auch Ammoniak, ebenso wie bei derjenigen des freien Chlors, Stickstoff in Freiheit gesetzt wird; doch können wir keine speciellen quantitativen Versuche hierüber in der Literatur auffinden. Kolb<sup>1)</sup>, welcher das Ammoniak als Antichlor eingeführt hat, giebt für dessen Wirkung auf Chlorkalk folgende Gleichung, aber, wie es scheint, nur nach theoretischen Erwägungen und qualitativen Versuchen, da keine Beleganalysen angeführt werden:



Daher schien es doch angebracht, sich nicht mit der, an sich äusserst einfachen, Widerlegung der aus der Luft gegriffenen Behauptung von Dreyfus zu begnügen, sondern den Vorgang quantitativ genauer zu untersuchen. Dies geschah in der Weise, dass man den Chlorkalk unter möglichster Ausschliessung von Luft mit starkem wässerigem Ammoniak<sup>2)</sup> kochte, die gasigen Producte durch Salzsäure leitete, das Gas in einem Städel'schen Stickstoffapparat maass und es dann noch zur Absorption von Sauerstoff und Kohlensäure (aus dem Ammoniak) mit Pyrogallolkalilauge behandelte.

Es fand sich:

	a	b	c	d
Gesamtgas . . .	77.9	90.7	97.2	92.6 ccm
O + CO <sub>2</sub> . . . .	2.2	2.7	3.1	2.8 »
Stickstoff . . . .	75.7	75.7	88.0	89.8 »

Zwei weitere Versuche wurden mit bestimmten Mengen von Chlorkalk gemacht, aus dessen Analyse die der Gleichung (5) entsprechende Menge von Stickstoff berechnet wurde; hierbei wurde die Kohlensäure schon vorher durch Kalilauge absorbirt, so dass der Sauerstoff für sich bestimmt werden konnte. Es fand sich (reducirt auf 0° und 760 mm):

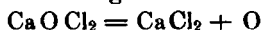
	Angew. bleichend. Chlor	Gefunden		Berechnet
		Sauerstoff	Stickstoff	N
Versuch e	0.3726 g	0.95	38.80	39.2 ccm
Versuch f	0.3716 g	1.04	38.36	39.1 »

Diese Versuche beweisen, dass die angebliche Reaktionsgleichung (1) völlig falsch ist und dass die von Kolb aufgestellte Gleichung (5) den Vorgang durchaus richtig ausdrückt. Ob die kleine Menge Sauer-

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. (4), 12, 269.

<sup>2)</sup> Auch beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak entwickelt sich Stickstoff in grosser Menge; quantitative Versuche hiermit anzustellen, schien aus dem oben gegebenen Grunde nicht angezeigt.

stoff, welche sich vorfand, von nicht vollständig ausgetriebener Luft, oder von einer beim Kochen vorgehenden minimalen Nebenreaction:



herstammte, war nicht zu entscheiden, und ist auch ganz unwesentlich<sup>1)</sup>.

Es war nun noch zu untersuchen, ob wenigstens die von Dreyfus für den Vorgang beim Schmelzen des Chlorkalks aufgestellte Gleichung (2) den Thatsachen entspricht. Die Erhitzung geschah in einem ins Verbrennungsrohr eingeschobenen Porzellanschiffchen, unter Einleitung von trockener, kohlensäurefreier Luft während der Operation und bis zum Erkalten. Es wurde so lange erhitzt, bis der Chlorkalk zum ruhigen, klaren Flusse gekommen war. Der »nutzbare« Kalk betrug in diesem Falle 41.12 pCt., die Hälfte davon, mit Hinzurechnung des als Chlorid und Chlorat schon von vornherein vorhandenen war = 21.12 pCt., welche Menge man nach Dreyfus aus der geglühten Masse durch Behandlung mit verdünntem Alkohol sollte ausziehen können. Statt dessen ging aber in 7 Versuchen 31.01—32.72 pCt. CaO in Lösung. Allerdings war ein Theil hiervon als chloresaures Salz vorhanden, aber selbst nach Abrechnung desselben hinterblieb noch 25.16—25.76 pCt. als  $\text{CaCl}_2$ , und auch das Calciumchlorat hätte ja bei längerem Schmelzen in Chlorid übergehen müssen. Unter allen Umständen ist das Resultat total unvereinbar mit der Dreyfus'schen Gleichung (2).

Durch weitere (in Schoch's Dissertation genau beschriebene) Versuche wurden auch die beim Erhitzen des Chlorkalks bis zum Schmelzen entstehenden Gase untersucht. In 7 Versuchen erhielt man 5.24—6.08 pCt. vom Gewicht des Chlorkalks an Sauerstoff; die von Jodkalium absorbirbaren Gase, welche nach der von Lunge und Schaeppi<sup>2)</sup> ermittelten Methode getrennt wurden, enthielten 0.58 bis 1.12 pCt. Chlor als unterchlorige Säure und 3.69—6.18 pCt. freies Chlor. Wenn man hierzu das Chlor des im Rückstand gefundenen Chlorids rechnet, so bleibt noch ein kleines Deficit, herrührend von dem Gehalt des Rückstandes an chloresaurem Salz. Dass bei Erhitzung des Chlorkalks an trockner Luft die Spaltung desselben zum Theil in  $\text{CaCl}_2 + \text{O}$  und zum Theil in  $\text{CaO} + \text{Cl}_2$  nach verschiedenen Verhältnissen erfolgt, ist von Lunge und Schaeppi für eine Temperatur von 100° erwiesen worden; unsere Versuche dehnen diese Beobachtung

<sup>1)</sup> Ich möchte hieran den Vorschlag knüpfen, reinen Stickstoff zu Dampfdichtebestimmungen u. dergl. durch Erwärmen von Ammoniak mit Chlorkalklösung zu entwickeln, wobei man die Gase erst durch Salzsäure von Ammoniak und alsdann durch Pyrogallalkali von Spuren von Sauerstoff und Kohlensäure befreit. Dies dürfte vielleicht für das Laboratorium die bequemste Stickstofferzeugungsmethode sein.

G. Lunge.

<sup>2)</sup> Chem. Ind. 1881, 293.

bis zur Glühhitze aus und zeigen zugleich, dass neben dem freien Chlor noch etwas unterchlorige Säure entsteht. Die Gleichung [2] verlangt 10.53 Chlor und 7.1 pCt. Sauerstoff; dass in Wirklichkeit weit weniger Chlor frei wird, erklärt sich sofort dadurch, dass eben auch viel mehr Chlorid im Rückstande bleibt, als es jene Gleichung verlangt, deren Unrichtigkeit mithin auch von dieser Seite erwiesen ist.

Die beschriebenen Versuche haben den Beweis geliefert, dass keine einzige der von Dreyfus behaupteten Thatsachen und aufgestellten Reactionsgleichungen mit der Wirklichkeit übereinstimmt. Sein Einspruch gegen die Formel  $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O Cl} \end{smallmatrix}$  und seine Vertheidigung der Schmidtschen Formel würde also auch dann für nichtig erklärt werden müssen, wenn nicht Lunge und Schaeppi <sup>1)</sup> schon gezeigt hätten, dass letztere Formel mit dem Verhalten des im Chlorkalk enthaltenen Wassers beim Glühen nicht in Uebereinstimmung zu bringen ist — eine Beobachtung, welche Dreyfus durchaus mit Stillschweigen übergeht.

Wie schon erwähnt, hat Kolb das Ammoniak als »Antichlor« in der Bleicherei vorgeschlagen, und scheint demselben wirklich in dieser Beziehung ein Vorzug vor anderen Antichloren zuzukommen, namentlich insofern, als hierbei nicht, wie bei Benutzung von schwefligsaurem oder thiochwefelsaurem Salz, freie Säure entstehen kann. Zum Abschluss unserer Arbeit schien eine genauere Untersuchung dieser Wirkung wünschenswerth. Zunächst fragte es sich, ob die Reaction zwischen Chlorkalk und Ammoniak im Sinne der Gleichung [5] eine ganz glatte ist. Hiergegen scheint es zu sprechen, dass sich beim Erwärmen geringe Mengen von weissen, stechenden Dämpfen (Chlorstickstoff?) entwickeln und dass zuweilen in der Vorlage eine Spur bleichendes Chlor nachgewiesen werden konnte. Aber 5 Versuche, wobei Chlorkalklösung mit gemessenen Mengen von Ammoniaklösung im Ueberschuss 15—20 Minuten lang erwärmt wurde, bewiesen, dass jene Nebenreactionen nur in sehr unbedeutendem Grade eintreten können. Die angewendete Menge von Chlorkalk hätte in jedem Falle der Theorie nach 8.70 ccm Fünftel-Normalammoniak brauchen sollen; in Wirklichkeit betrug der Verbrauch fast genau so viel, nämlich 8.65 — 8.75 — 8.8 — 8.95 — 8.6 ccm jedenfalls tritt kein irgend erheblicher Verlust von Ammoniak ein.

Hierbei war nun freilich mit einer im Verhältniss zu den Bedingungen der Praxis concentrirten Flüssigkeit und in der Wärme gearbeitet worden. Wenn man aber im Grossen ein Antichlor anwenden will, um die durch das Auswaschen und das schliessliche, auch wieder von gründlichem Waschen gefolgte, Säurebad etwa noch nicht aus dem

<sup>1)</sup> Chem. Ind. 1881, 295.



Stoff entfernten Spuren von Chlorkalk zu zerstören, so kann man das nur in der Art thun, dass man ein wenig des Antichlors, also hier des Ammoniaks, dem letzten Waschbade zusetzt. Unter solchen Umständen, d. h. in der Kälte und bei sehr starker Verdünnung, ist aber die Reaction eine langsamere, und hier tritt dann auch der penetrante, vielleicht von Chlorstickstoff herrührende Geruch viel stärker auf. Auch wird Jodkaliumstärkepapier, über die Mischung gehalten, sofort gefärbt, während beim Kochen diese Reaction, ebenso wie der Geruch, bald verschwindet. Die Farbe, welche das Reagenspapier dabei annimmt, ist übrigens nicht wie bei bleichendem Chlor blau bis schwarz, sondern braun. Folgende Versuche zeigen, was für einen Einfluss der Ueberschuss und die Concentration des Ammoniaks auf die Zeitdauer der Reaction gegenüber dem Chlorkalk hat.

In allen Fällen wurden 5 ccm einer Chlorkalklösung angewendet, welche 52,0 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalarsenlösung beanspruchen und daher zur Zerstörung des Chlorkalks 0.02958 g Ammoniak verbrauchen müssen. Wenn man hierzu concentrirte Ammoniakflüssigkeit von 0.820 in 30- bis 60fachem Ueberschuss setzte, so verschwand beim Kochen die Chlorreaction sofort; in der Kälte war sie aber noch nach  $\frac{1}{2}$  Stunde nachzuweisen und erst nach 40 Minuten ganz verschwunden. Wurde jedoch die Flüssigkeit verdünnt, z. B. mit der zehnfachen Wassermenge, so war längeres Kochen oder eine achtstündige Einwirkung in der Kälte erforderlich. Bei geringerem Ueberschuss von Ammoniak ist die Verzögerung viel grösser. So zeigte sich bei dem 5fachen Ueberschuss von Ammoniak, selbst wenn dieses concentrirt war, beim Stehen in der Kälte die Chlorreaction noch sehr lange, und bei Verdünnung mit Wasser war sie noch nach drei Tagen nicht verschwunden. Selbst beim Kochen dauerte es, wenn die Flüssigkeit stark verdünnt war, längere Zeit, bis die Chlorreaction verschwunden war, z. B. bei 500 Wasser auf 1 Ammoniak im 5fachen Ueberschusse  $\frac{1}{4}$  Stunde, im  $2\frac{1}{2}$  fachen Ueberschusse  $\frac{1}{2}$  Stunde.

Hieraus darf man schliessen, dass in der Praxis der Bleicherei, wo man unmöglich mehrere Tage auf das Eintreten der Wirkung des Antichlors warten kann, man sich entweder dazu verstehen muss, diese Wirkung durch Kochen zu beschleunigen, oder aber mindestens den 30fachen Ueberschuss von Ammoniak anzuwenden und selbst diesen noch mehrere Stunden einwirken zu lassen. Da die absolute Menge des im Stoffe zurückbleibenden Bleichkalks, wenn sie nicht gleich Null ist, jedenfalls eine äusserst minime ist, so stellt selbst ein 30 facher Ueberschuss von Ammoniak noch nichts vor, was durch seine Kosten abschrecken müsste.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.