Die Bildung des Chlorkalks.

Von

F. WINTELER.

Mit 2 Figuren im Text.

Einleitung.

Wenn elektrolytisches Chlorgas zur Chlorkalkdarstellung Verwendung finden soll, so zeigt es sich, daß seine Eigenschaften zu diesem Zwecke nur wenig günstige sind. Wird Kalkhydrat ohne Beachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln mit elektrolytischem Chlor behandelt, zu dessen Darstellung in der Technik allgemein Kohlenelektroden dienen, so zeigt es sich, daß man in den allermeisten Fällen nur eine unansehnliche graue und schmierige Masse erhält, welche nur einen geringen Gehalt an aktivem Chlor in Form von Hypochlorit enthält.

Suchen wir nach den Ursachen dieses Verhaltens, so können wir sie auf den mehr oder weniger hohen Gehalt des elektrolytischen Chlorgases an Kohlendioxyd zurückführen. Diese Kohlensäure stammt aus den als Anoden verwendeten Kohlenelektroden, welche durch naszierendes Chlor, bzw. durch naszierenden Sauerstoff während der Elektrolyse angegriffen werden und dem entweichenden Chlor ihr Oxydationsprodukt in Form von Kohlensäure beimengen. Dieser Kohlensäuregehalt kann recht beträchtliche Werte erreichen, die unter Umständen bis zu einem Viertel des Gesamtvolumens ansteigen können. Der Gehalt an Kohlendioxyd wird um so größer, je schlechter gebrannt die Kohlenelektroden sind, je höher der Gehalt an Ätzkali im Kathodenraum getrieben wird, und je höher die in den Bädern herrschende Temperatur ist.

Dem Elektrochemiker wird nun die Aufgabe gestellt, mit stark kohlensäurehaltigem elektrolytischem Chlorgase einen hochprozentigen Handelschlorkalk herzustellen, und so muß er nach Bedingungen suchen, um entweder sein Chlor ohne eine Beimengung von Kohlen-

dioxyd herzustellen, oder dann, die Kohlensäure, wenn sie einmal ins Chlor gelangt ist, vor dem Überleiten über das zu chlorierende Kalkhydrat, zu entfernen. Es bleibt noch eine dritte Möglichkeit, nämlich diejenige, Bedingungen zu finden, unter welchen das Kohlendioxyd bei der Chlorierung ohne schädlichen Einfluss ist. Zeigt Kohlendioxyd solche Eigenschaften, so wird es in der Technik unter Umständen am billigsten sein, diese nutzbringend anzuwenden.

Auch bei den alten Chlordarstellungsverfahren hat sich, teils gelegentlich, teils aber als regelmässiger Bestandteil Kohlendioxyd in dem dargestellten Chlor gefunden. Die Menge derselben erreicht aber nicht derartige Werte, wie sie beim elektrolytischen Chlor vorkommen. Immerhin hat die obige Thatsache schon zu einer Reihe früher ausgeführter Versuche über den Einfluss der Kohlensäure bei der Chlorierung von Kalkhydrat geführt. Unter diesen sind besonders zu erwähnen diejenigen von HURTER: „Beitrag zur Technologie des Chlorkalks“¹ und weitere von LUNGE und SCHÄPPI betitelt „Beiträge zur Bildung und Konstitution des Bleichkalkes“.² HURTER giebt an, dass bei einem Kohlensäuregehalt von 38.5 Vol. auf 10000 Gesamtvolumen die Gase schon so schlecht werden, dass Chlorkalk nicht über 32% aktives Hypochloritchlor zu bringen sei. Er beschreibt die Ursachen des Kohlensäuregehaltes bei der Darstellung von Chlor aus Braunstein; dann bei dem Weldonprozeß und auch beim Deaconprozeß. Ich entnehme dieser Arbeit folgendes:

Bei der ältesten Methode der Chlordarstellung aus Braunstein mit Salzsäure ist die einzige Quelle für Kohlensäure der Braunstein selbst, wenn wir von einem Gehalt an solcher bei dem zu chlorierenden Kalkhydrat absehen. Hier kann man also durch Auswahl des Rohmaterials einen Kohlensäuregehalt vermeiden. Auch ist der Kohlensäuregehalt in den gewöhnlichen Braunsteinen meistens unbedeutend.

Das neuere Weldonverfahren bietet drei Quellen für Kohlensäure. Die erste ist gegeben in dem Kohlensäuregehalte der Luft, welche zum Blasen dient. Zur Oxydation von 1000 kg Manganoxydul sind ungefähr 16000 cbm Luft nötig. Diese 16000 cbm enthalten etwa 6.4 cbm Kohlensäure, was einem Gewicht von etwa 12 kg entspricht. Diese letztere wird von der alkalischen Calciumchloridlösung und dem Kalkhydrat absorbiert und der so entstandene kohlensaure Kalk kommt mit dem regenerierten Braunstein in die Chlorent-

¹ *Dingler's Polyt. Journ.* 223, 417; 224, 71.

² *Dissertation*, Zürich 1882.

wickelungsapparate, wo die Kohlensäure dann durch die Salzsäure ausgetrieben wird und sich dem Chlor beimengt. Eine zweite Kohlensäurequelle ist der zur Ausführung des Verfahrens nötige Kalk. Auf diese Weise gelangen in 1000 kg des regenerierten Braunsteins etwa 5 kg Kohlensäure. Die dritte Quelle kann die mit kohlensaurem Kalk neutralisierte Manganchlorürlösung sein. Diese Lösung ist zwar gewöhnlich so heiß, daß die darin absorbierte Quantität Kohlensäure nur sehr klein wird. Nichtsdestoweniger ist gerade diese Quelle die gefährlichste in Fällen, wo man nicht Gefäße genug hat, um die Lösung vor dem weiteren Gebrauch sich vollkommen klären zu lassen. Es kommt dann manchmal vor, daß in der Lösung suspendierter Kalk in das Oxydationsgefäß gelangt. Der Betrag einer solchen Verunreinigung läßt sich nicht so leicht schätzen. Im übrigen sind die sämtlichen Quellen nicht so gefährlich wie beim elektrolytischen Chlorgase. Auf 35.5 Gewichtsteile Chlor, welche entwickelt werden, fallen nur etwa 0.8 Gewichtsteile Kohlensäure. Da das zur Absorption benutzte Kalkhydrat gewöhnlich 1% Kohlensäure enthält, so kommt man in gutem WELDON-Chlorkalk auf etwa 1.5% Kohlensäuregehalt. Diese Thatsache hindert aber nicht, daß der Kalk bis zu 40% Chlor absorbieren kann, ohne daß besondere Schwierigkeiten zu überwinden wären.

Ähnlich in Bezug auf die Geringfügigkeit des Kohlensäuregehaltes liegen die Verhältnisse beim Deaconprozeß. Dieser liefert mit Luft verdünntes Chlorgas. Wie beim Weldonprozeß, so bedarf man auch hier eine gewisse Menge atmosphärischer Luft, um das Chlor zu erzeugen. Auf 1000 kg Chlorkalk kommen ungefähr 2500 cbm Luft; also nur $\frac{1}{3}$ von der beim Weldonverfahren verbrauchten Menge. Es leuchtet deshalb ein, daß die in der Luft enthaltene Kohlensäure hier noch von unbedeutenderem Einfluß sein muß, als dort. Wollte man dies aber ohne weiteres als allein maßgebend annehmen, so könnte man sich unter Umständen täuschen. So lange DEACON's Apparate viel Chlor liefern, spürt man diese Quantität Kohlensäure kaum. Wenn aber die Thätigkeit des Zersetzungsapparates abnimmt, macht sich die in der Luft enthaltene Kohlensäure fühlbar, indem sie die Tendenz hat, den beim Eintrittsrohr für Chlor am nächsten liegenden Kalk so kohlensäurehaltig zu machen, daß man Schwierigkeit hat, denselben auf 35° Chlorgehalt zu bringen. Während des größeren Teiles der Arbeitsperiode ist jedoch die in der Luft enthaltene Kohlensäure als unschädlich zu betrachten. Nun haben aber die Gase in DEACON's Apparaten einen langen Weg zurückzulegen

und sind dabei gezwungen, durch Apparate zu gehen, welche von Feuerungsgasen umspült sind, nämlich den Erhitzungsöfen und den Zersetzungsöfen. Der erstere ist leicht dicht zu halten, während der letztere häufig undicht wird, indem sich durch die verschiedene Ausdehnung leicht Fugen bilden.

Die sämtlichen Quellen zusammengekommen sind aber für gewöhnlich, wenn der Zersetzungsöfen in Ordnung ist, ohne Belang, so daß sich mit Deacongas nach HURTER leicht ein Chlorkalk von 37% aktivem Chlorgehalt herstellen läßt.

Nach diesen Angaben HURTER's über den Ursprung der Kohlensäure nach dem älteren Verfahren zeigt es sich, daß der Kohlensäuregehalt nicht sehr groß ist. Seine Schädlichkeit ist um so weniger von Belang, als er teilweise von Zufälligkeiten herrührt.

Bei der Herstellung von elektrolytischem Chlorgas ist die Kohlensäure aber ein ständiger Bestandteil in größeren Quantitäten. Wird mit einer guten Kohle gearbeitet, außerdem in der Kälte und bei der üblichen Stromdichte von 1—2 Ampère pro dm², so beträgt allerdings der Gehalt ein Minimum, da größtenteils Sauerstoff dem Chlor beigemengt wird, ohne daß die Kohle angegriffen wird. Diesen Arbeiten in der Kälte stehen aber Nachteile gegenüber, als da sind: eine höhere Elektrodenspannung durch den größeren Leitungswiderstand, sodann leichtere Zerstörung der Diaphragmen und von in Cement eingebetteten Eisenteilen, infolge der erhöhten Löslichkeit des Chlors, und schließlich wird das Chlorwasser mit elektrolysiert, wodurch allerdings nicht der Chlor, wohl aber der Ausbeuteprozentsatz an Ätzalkali im Kathodenraum sinkt. Meistens wird daher in der Technik heiß gearbeitet und gesucht, die möglicherweise von Kohlensäure herrührenden Übelstände zu beseitigen, was, wie die nachstehenden Untersuchungen zeigen, auch gelingt.

Fragen wir uns nun nach den Bedingungen, unter welchen sich Kalkhydrat mit stark kohlensäurehaltigem Chlor in Chlorkalk umwandeln läßt, so muß in erster Linie bekannt sein, wie ein höchstprozentiger Chlorkalk mit reinem Chlorgas erhalten wird. Zu diesem Zwecke eignet sich zur Orientierung am besten ein kurzer geschichtlicher Überblick über das, was bisher über Chlorgas, Chlorwasser und Chlorkalk bekannt geworden ist. Die Litteratur ist darüber so reichhaltig, daß ich mich auf das Notwendigste beschränken muß, unter Angabe der Litteraturquellen, welche nähere Einzelheiten bieten.

Geschichtlicher Teil.

a) Chlorgas.

Der Stoff, welchen wir heute als Chlor bezeichnen und den wir als ein Element charakterisieren — d. h. als einen Stoff, der mit unseren heutigen Hilfsmitteln nicht weiter chemisch zerlegt werden kann, so daß zwei verschiedene Stoffe daraus entstanden —, wurde im Jahre 1774 von SCHEELE beim Übergießen von Braunstein mit Salzsäure entdeckt. SCHEELE hielt diese „Säure“ für eine ihres Wasserstoffs beraubte Salzsäure, indem er sich dachte, die Salzsäure bestehe aus ihr und Wasserstoff, und so nannte er auch das heutige Chlor dephlogistisierte Salzsäure oder oxygeniert salzsaures Gas. Einige Jahre später stellte BERTHOLLET über diesen Stoff eine Reihe wichtiger Versuche an, welche ihn zu dem Schlufs führten, daß das oxygeniert salzsaure Gas eine Verbindung von salzsaurem Gas mit Sauerstoff sei, und diese Meinung wurde ungefähr vom Jahre 1790 allgemein geteilt,¹ bis GAY LUSSAC im Jahre 1809 in einer Sitzung des königlichen Instituts zu Arcueil² die Auffassung aussprach, daß das heutige Chlor ein einfacher Körper sei. Ziemlich gleichzeitig mit GAY LUSSAC hatte auch HUMPHRY DAVY diese Meinung ausgesprochen. Beide stützten sich darauf, daß es kein Mittel gebe, um den Sauerstoff in dem nunmehr „Chlorine“ genannten Körper darzuthun. Beide Autoren beanspruchten die Priorität dieser Auffassung. Wir finden in den Lehrbüchern meistens nur DAVY als eigentlichen Reformator auf diesem Gebiete angegeben. Mit Rücksicht auf diese Thatsache ist es recht interessant, hier vielleicht eine vergessene Prioritätserklärung von GAY LUSSAC wörtlich wiederzugeben, welche ich in GILBERT's Annal. 1815, S. 315 aufgefunden habe. GAY LUSSAC schreibt, nachdem er davon gesprochen, daß er die neue Ansicht in der erwähnten Sitzung zum ersten Male vertreten habe: „Sie schien (diese Theorie) aber so außerordentlich, daß Herr BERTHOLLET uns aufforderte, von ihr nur mit der größten Zurückhaltung zu reden.“ „Die Hypothese war damals in der That ganz neu und sie erschien aus keinem anderen Grunde außerordentlich, weil sie einer Ansicht widersprach, die durch die lange Gewohnheit und durch vorzügliche Arbeiten beglaubigt worden

¹ *Gilbert's Ann.* 1810, 1.

² *Gilbert's Ann.* 1815, 315.

war.“ „Schon dadurch, daß wir (GAY LUSSAC und sein Freund THÉNARD) gegen die angenommenen Meinungen anstießen, geschah ein bedeutender Schritt zur Kenntniss der wahren Natur der oxygenierten Salzsäure, denn es war hier in der That einer der Fälle, von denen behauptet wird, daß es viel leichter sei, eine neue Wahrheit zu finden, als einen alten Irrtum zu erkennen, und wir fordern zurück als unser Eigentum die Entdeckung, daß sich die oxygenierte Salzsäure für chemisch einfach nehmen läßt. Herr DAVY hat den Schluss, den wir aus unseren Versuchen gezogen hatten, angenommen.“ GAY LUSSAC erzählt weiter, daß es noch vorerst die Herren DULONG und AMPÈRE waren, welche seine Ansicht annahmen, daß es dann allerdings DAVY gewesen sei, welcher „zwar den Grad der Gewissheit, daß Chlor ein Element sei, um nichts erhöht“, aber mit seinem großen Talent und seiner Autorität viel zur Verbreitung der neuen Ansicht beigetragen habe. DAVY antwortet im selben Jahrgang, daß weder GAY LUSSAC noch ihm selbst die Priorität gebühre, sondern daß SCHEELÉ diesen Gedanken zuerst gehabt habe. (Eine diesbezügliche Schrift konnte allerdings der Verfasser nicht auffinden, trotzdem ihm die Litteratur bis in jene Zeit zur Verfügung stand.)

In einem Briefe an den Herausgeber von GILBERT's Annalen protestiert zuerst BERZELIUS gegen die neue Auffassung, bedauert aber auch gleichzeitig,¹ daß sich GAY LUSSAC's Ansicht nicht durch den Versuch widerlegen lasse. Er bleibt der Meinung, daß das Chlor und die Salzsäure als Verbindungen eines unbekannten Radikals, Murium oder Muriatum genannt, mit Sauerstoff seien, nämlich das Chlor die höhere MuO_3 , HO (O=8) ; die Salzsäure MuO_2 , HO für die andere Oxydationsstufe. Ebenso protestierte MURRAY, welcher in einer ganzen Reihe von Streitschriften die alte Ansicht beibehielt. Sir HUMPHREY DAVY und sein Bruder JOHN DAVY verteidigten indes in sachlicher Weise mit einer Menge von Versuchsergebnissen, welche sich hauptsächlich darum drehten, ob beim Zusammenbringen von trockenem Chlorgas mit trockenem Ammoniak Wasser entstehe, die Ansicht, daß Chlor ein Element sei. Schliesslich bekehrte sich auch BERZELIUS 1821 zu dieser Meinung und damit war der Widerspruch gegen die Bezeichnung des Chlors als Element beseitigt. Seither hat man allgemein angenommen, daß das Element Chlor als solches Reaktionen einzugehen vermöge.

¹ *Gilbert's Ann.* 1811, 227.

² *NICKOLSON's Journ.* Febr. 1811; ebendas. Mai 1812; Ref. *Gilbert's Ann.* 1813, 117.

b) Chlor und Wasser.

Einer der Punkte, welcher BERZELIUS bestimmte, zäh an der alten Ansicht, daß Chlor ein Oxydationsprodukt eines unbekannten Radikals sei, festzuhalten, war die Thatsache, daß das Chlor die Eigenschaft von Oxyden besitzt, sich mit Wasser zu einem Körper zu verbinden, welcher bei tiefer Temperatur auskrystallisieren kann.¹ Die Absorptionsfähigkeit des Wassers für Chlor war nämlich kurz nach der Entdeckung festgestellt worden. Ein eingehender Bericht über Chlorhydrat findet sich meines Wissens allerdings erst in GILBERT's Annalen 1823, in welchem DÖBEREINER S. 335 mitteilt, daß Sir HUMPHRY DAVY im Jahre 1810 nachgewiesen habe, daß das Chlor bei tiefen Temperaturen, beispielsweise bei $3\frac{1}{2}^{\circ}$ R. ein Hydrat bilde und nicht als freies Element enthalten sei. FARADAY operierte im Winter 1822 mit Chlorhydrat. Er stellte fest, daß dasselbe aus 27.7 Teilen Chlor und 72.3 Teilen Wasser bestehe. Schmolz er dasselbe in ein Glasrohr ein und brachte das letztere in Wasser, so trat bei 12° R. noch keine Veränderung ein, erwärmte er aber auf 30° R., so bildeten sich zwei Flüssigkeitsschichten, eine blaßgelbe, wasserähnliche und eine grünlich-gelbe dunklere. Wurde das Rohr wieder auf 17° R. abgekühlt, so trat wieder eine Vereinigung zu Krystallen ein. Beim Zerschneiden der Röhre trat Explosion ein, weil das entweichende Chlorgas unter Druck stand. FARADAY überzeugte sich, daß die grünlich-gelbe dunklere Schicht aus flüssigem Chlor bestand.

Über die Konstitution des Chlorwassers waren die Ansichten anfangs getrennt. Immer mehr brach sich aber die Meinung Bahn, daß in demselben Salzsäure und unterchlorige Säure in Gegenwart von überschüssigem Chlor vorhanden sei. C. GÖPNER schreibt 1875:² In Lehrbüchern findet sich die Angabe, daß das Chlorhydrat $\text{Cl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ auch als $\text{HOCl} + \text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O}$ angesehen werden könne. Gründe dafür sind aber nicht angegeben. Nur HILLER führe in seinem Lehrbuche an, daß durch Einleiten von Salzsäuregas in eine auf Null Grad gekühlte Lösung von unterchloriger Säure sich das Hydrat $\text{HOCl} + \text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O}$ bilde. Viel leichter entstehe dieselbe Verbindung beim Stehenlassen von gesättigter Chlorlösung. GÖPNER führt auch den Nachweis, daß im Chlorwasser wirklich

¹ Gilbert's Ann. 1815, 356.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 287.

unterchlorige Säure vorhanden ist, indem er die WOLTER'sche Reaktion benutzt: Enthielte nämlich Chlorwasser nur Chlor und keine unterchlorige Säure, so dürfte beim Schütteln von Chlorwasser mit Quecksilber nur Hg_2Cl_2 = Kalomel sich bilden, während, wenn es aus Salzsäure und unterchloriger Säure bestände, Quecksilberoxychlorid oder vielmehr das Zersetzungsprodukt desselben mit Wasser, nämlich Quecksilberchlorid entstehen müßte. Er fand, daß sich thatsächlich Quecksilberchlorid bildet, welches durch Zinnchlorür oder andere Reagenzien nachgewiesen werden kann. Quantitativ läßt sich allerdings der Versuch nicht ausführen, da ein Teil 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 eine geringe Menge von unterchloriger Säure bei mittlerer Temperatur neben Salzsäure existieren kann.

C. SCHIFF¹ teilt auf GÖPNER's Publikation mit, daß schon in älteren Ausgaben des Lehrbuches von GMELIN Angaben enthalten seien, welche aussagen, daß sich im Chlorwasser unterchloriger Säure und Salzsäure befinden. Nicht sehr lange nach der Entdeckung der unterchlorigen Säure durch BALARD im Jahre 1833 sei von SCHÖNBEIN die Annahme gemacht worden, das Chlorhydrat enthalte eine Säure des Chlors und SCHÖNBEIN soll gemeint haben, diese Thatsache spreche für die alte Auffassung der Muriumtheorie. Man könne dann das Chlorhydrat als ein Säurehydrat MuO_3HO ($\text{O} = 8$) betrachten und es würde dadurch die Ausnahmestellung eines Elementes durch eine dem Chemiker geläufige Betrachtung ersetzt. (Die Arbeit von SCHÖNBEIN konnte leider der Verfasser nicht auffinden.)

Wasser löst nach C. SCHIFF 100 Volumen unterchlorige Säure, entsprechend etwa 30 $\%$, und diese zersetzt sich in dieser Konzentration rasch am Licht. Nahe ebenso viel unterchlorige Säure — etwa 25 $\%$ — wären in dem als $\text{HOCl} + \text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O}$ betrachteten Chlorhydrat vorhanden und dennoch läßt sich das Chlorhydrat lange Zeit aufbewahren. Man müßte nach SCHIFF hier geradezu annehmen, daß Salzsäure, welche bei 20° auf konzentrierte unterchlorige Säure rasch zersetzend wirkt, bei niedriger Temperatur gerade zur Haltbarmachung derselben beitrage, und eine solche Annahme erscheint nach ihm nicht statthaft. Die Bildung des Hydrats könne an und für sich nicht als Beweis für eine etwaige Umsetzung von $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ angesprochen werden. Es könne aber zu Gunsten

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 8, 419.

der Ansicht ausgeführt werden, daß das Chlor im Hydrat nicht mehr ganz unverändert enthalten sei. Das trockene Chlorhydrat besitzt bei seinem hohen Chlorgehalt (25 %) viel schwächeren Chlorgeruch als das nur 0.7 % enthaltende Chlorwasser. Dies könne aber auch eine geringere Tension des im Hydrate enthaltenen Chlors bedingen. Das Chlorhydrat ist auch nur schwach gelb gefärbt und müßte eigentlich intensiver sein. Weitere Angaben finden sich über Chlorwasser¹ von ALFR. POPPER, welcher die Zersetzung desselben im Lichte nach folgender Gleichung annimmt:

Ferner studieren E. KLIMENKO und G. PEKATOROS² den Einfluss, welchen Chlorwasserstoff und Metallchloride auf die photochemische Zersetzung des Chlorwassers ausüben. Chlorwasser wurde in zugeschmolzenen Röhren unter Zusatz von KCl, NaCl, MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂ dem Sonnenlicht ausgesetzt. Derselben Wirkung wurden gleichzeitig mehrere Röhren mit reinem Chlorwasser unterworfen. Das Resultat war, daß die Gegenwart von Chlorwasserstoff und Chloriden die Zersetzung verzögerte. Außerdem fanden sie, daß die Menge des Chlors, welche übrig bleibt, unabhängig ist von der Einwirkungsdauer des Lichtes.

G. GORE³ will gefunden haben, daß sich Chlorwasser am Licht in Salzsäure, unterchlorige Säure, Chlorsäure und schliesslich bei lang andauernder Belichtung in Wasserstoffsuperoxyd umwandle, welches in einer verdünnten Salzsäurelösung beständig sei.

Erwähnt mögen noch sein die Gleichungen von A. PEDLER für die Zersetzung von Chlorwasser in Röhren am Licht.⁴

An der Sonne soll sich bilden:

bei zerstreutem Licht:

bei lange dauernder Belichtung:

¹ *Poggend. Ann.* 231, 187—143.

² *Journ. russ. phys.-chem. Ges.*; Ref. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22.

³ *Proceed. Royal Soc.* 46, 362; Ref. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 5.

⁴ *Chem. Soc.* 1890, 613—625; Ref. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 730.

Auch Chlorsäure setzt sich am Licht langsam in Überchlorsäure um, doch erfolgt der Vorgang der Chlorwasserstoffbildung, welcher nebenher verläuft, so langsam, daß er kaum in Betracht kommt.

Von hervorragender Bedeutung ist nun noch eine Arbeit von A. A. JAKOWKIN „Über die Hydrolyse des Chlors“.¹ Er ist der Meinung, daß man von rein chemischen Methoden ausgehend kaum im stande ist, zu entscheiden, ob das Chlor in wässriger Lösung als solches vorhanden oder in Salzsäure und unterchlorige Säure dissoziiert wird. Er findet, daß am meisten beweisend für die Hydrolyse des Chlors die physiko-chemischen Methoden sind. ROSCOE² hat im Jahre 1855 beobachtet, daß die Absorption von Chlor in Wasser von dem Gesetze von HENRY abweicht, daß nämlich bei der Verdünnung des Chlors in seiner gasförmigen Phase durch irgend ein indifferentes Gas sein Absorptionskoeffizient sich vergrößert. Die Versuche von JAKOWKIN über die Verteilung des Chlors zwischen Wasser und Kohlenstofftetrachlorid bestätigten vollkommen diese Beobachtung von ROSCOE. Nachdem er sich vorläufig überzeugt hatte, daß Chlor in CCl_4 in weiten Grenzen der Konzentration ein normales unveränderliches Molekulargewicht hat, beobachtete er, daß in dem Maße als die Konzentration des Chlors sich verringert, das Wasser immer weniger Chlor an Tetrachlor-kohlenstoff abgibt, so daß aus sehr schwachen Chlorlösungen Kohlenstofftetrachlorid beinahe kein Chlor entzieht. Genau dieselben Erscheinungen müssen auch im Falle der Hydrolyse in Salzsäure und unterchlorige Säure stattfinden, denn Chlorwasserstoff kann aus schwachen Lösungen weder in die gasförmige Phase noch in CCl_4 übergehen, und unterchlorige Säure ist sehr wenig flüchtig und in CCl_4 ebenfalls sehr wenig löslich.

Die Flüchtigkeit der unterchlorigen Säure benutzte JAKOWKIN, um sie von der in verdünnten Lösungen kaum flüchtigen Salzsäure zu trennen. Quantitative Versuche zeigten ihm, daß die Hydrolyse des Chlors in HCl und HOCl mit steigender Temperatur größer wird, bis gegen 90° ein Maximum erreicht und dann scheinbar schwächer wird. Die Versuche stellte er folgendermaßen an: Eine Flasche aus schwarzem, vollkommen undurchsichtigem Glase, welche reines Wasser enthielt, wurde in ein Wasserbad gestellt, dessen Temperatur bei $90\text{--}95^\circ$ gehalten wurde und ein Strom Chlor und

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **29**, 618.

² *Lieb. Ann.* **95**, 357.

Luft gleichzeitig eingeleitet. Der Strom beider Gase wurde derart reguliert, daß 1 Volum Chlor annähernd 2—3 Volumen Luft entsprachen. Infolgedessen wurde die Konzentration der Chlorklösung stark vermindert, was seinerseits die Hydrolyse des Chlors verstärkte und die Trennung von unterchloriger Säure erleichterte.

Aus der genannten Flasche ging das Gas in eine zweite ebenfalls schwarze Flasche, welche auf 5—8° abgekühlt war. Bei einer solchen Anordnung rechnete JAKOWKIN darauf, daß in der ersten sich die Salzsäure anreichern sollte, während die unterchlorige Säure in die zweite hinüberdestillieren sollte. Es war dies auch thatsächlich der Fall.

Auch die Thatsache, daß Chlorwasser elektrolytisch leitet, spricht für die Hydrolyse des Chlors, indem die stark dissoziierte Salzsäure es ist, welche den Stromtransport übernimmt, während gleichzeitig HOCl anwesend sein muß.

c) Chlor und Kalk.

Gleich nach der Entdeckung des Chlors wurden dessen Eigenschaften systematisch, hauptsächlich von BERTHOLLET, untersucht, indem dessen Reaktionen mit den verschiedensten Körpern festgestellt wurden. So finden sich auch schon vor 1780 Angaben über die Einwirkung desselben auf Alkalien, und wird die Thatsache erwähnt, daß die Produkte auf Pflanzenfarbstoffe bleichende Wirkungen ausüben. Im Jahre 1798 verwendete TENNANT zum ersten Male zur Absorption Kalkmilch und ein Jahr darauf trockenes Kalkhydrat. Das so erzeugte Bleichmittel wurde bald in den Grofsbetrieb eingeführt und kam hauptsächlich in den schottischen Bleichereien in Verwendung.

DALTON hat am 2. Oktober 1812 in der Gesellschaft der Wissenschaften zu Manchester¹ einen Vortrag gehalten über die Verwendung des sogenannten oxygeniert salzsauren Kalks. „Der sogenannte oxygeniert salzsaure Kalk“ (oxymuriate of lime), sagt Herr DALTON, „ist für die Manufakturen in Schottland von vieler Wichtigkeit, da man ihn zum Bleichen der Baumwollen- und der Linnenwaren in großer Menge braucht“. „Auch dürfte er dem praktischen Chemiker von Nutzen sein, wären die Eigenschaften desselben besser bekannt.“ „Vor kurzem habe ich die Zusammensetzung und die Eigenschaften desselben untersucht.“ Über die Eigenschaften desselben sagt er: „Er wird in zwei verschiedenen Gestalten dargestellt, als ein tropf-

¹ *Gilbert's Ann.* 1815, 361.

bar-flüssiger und als ein fester Körper.“ „In der ersten Gestalt erhält man ihn, wenn man einen Strom von oxygeniert-salzsäurem Gas durch Kalkmilch, die in beständiger Bewegung erhalten wird, treibt; die „Säure“ verbindet sich mit dem Kalke und die Verbindung löst sich im Wasser auf.“ „Um die zweite zu erhalten, läßt man das Gas in ein Gefäß zu trockenem Kalkhydrate, welches geschüttelt wird, treten, bis es damit gesättigt ist; so erhält man ein weiches weißes Pulver von wenig Geschmack, wovon ein Teil sich in Wasser auflöst und eine Auflösung giebt, die ganz dieselbe ist, als die auf dem vorigen Weg erhaltene, aus der sich aber das trockene Präparat durch Abdampfen oder Krystallisieren nicht wieder erhalten läßt, indem beim Abdampfen ein Teil der „Säure“ (des Chlors) entweicht und der andere größtenteils in salzsäuren Kalk verwandelt ist.“ — „immer findet sich dabei“ (im Chlorkalk) „ein Anteil salzsäuren Kalks, und dieser Anteil nimmt mit der Zeit zu auf Kosten des oxygeniert salzsäuren Kalks“. DALTON schließt, daß nach der Art, wie das trockene Präparat verfertigt wird, dieses eine vollständige Sättigung des Kalks mit „Säure“ (gemeint ist Chlor) sein müsse und daß man annehmen dürfe, daß aller Kalk an Chlor gebunden sei, bis auf den Teil, der als salzsaurer Kalk vorhanden sei, und daß diese Verbindung aber in Berührung mit Wasser nicht bestehen könne (interessant ist die Beobachtung im Vergleich mit der im theoretischen Teil zu behandelnden Hydrolyse), sondern die Hälfte ihres Kalks absetze und daher für basisch oxygeniert-salzsäuren Kalk (nach heutiger Formel also $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$) genommen werden müsse. GILBERT bemerkt dazu,¹ daß, wenn ein Strom Chlorgas durch das trockene Kalkhydratpulver gehe, jedenfalls andere Verhältnisse vorliegen, als wenn das Chlor durch eine Kalkmilch streiche, wobei sich nach den Untersuchungen von GAY LUSSAC chlorsaurer Kalk bilde. GILBERT meint, da das Wasser im trockenen Kalkhydrat durch seine Verwandtschaft zum Kalk stark gebunden sei, so wäre es wohl möglich, entweder daß die „Chlorine“ (Chlor) sich mit weniger Sauerstoff als im vorigen Falle (bei Kalkmilch) verbände und daß „chlorinigsaurer Kalk“ (Hypochlorit) entstünde zugleich mit „chlorine-wasserstoffsäurem Kalk“ oder daß sich basische Verbindungen bildeten.

Sonderbarerweise spricht hier GILBERT eine Ansicht aus,

¹ *Gilbert's Ann.* 1815, 365.

welche um so größeres Interesse hat, als sie den heutigen Anschauungen ziemlich nahe kommt, um dann aber in demselben Aufsatz DALTON wieder Vorwürfe zu machen, daß er glaube, Chlor sei direkt an Kalk gebunden. Seite 367 schreibt er:

„DALTON glaubt, die oxygenierte Salzsäure (Chlor) sei in diesen beiden Präparaten (flüssiger und fester Chlorkalk) unmittelbar mit dem Kalke verbunden, ohne sich in Salzsäure und überoxygenierte Salzsäure (Chlorsäure) verwandelt zu haben, und lasse sich auf einem ähnlichen Wege mit den meisten Basen unmittelbar vereinigen zu wahren oxygeniert-salzsäuren Salzen, die wenigstens in flüssiger Gestalt wirklich vorhanden seien. Dieses ist indes eine unstatthafte Meinung. Solche Verbindungen wären Verbindungen von Chlorine mit Metalloxyden, die Chlorine treibt aber den Sauerstoff aus seinen Verbindungen aus und verbindet sich mit den Basen nur, wenn sie selbst durch Sauerstoff oder Wasserstoff in eine Säure verwandelt ist.“

Man sieht, daß die gleichzeitige Sauerstoffentwicklung bei der Bildung von Chloraten GILBERT verwirrt hat. Er spricht aber auch davon, daß es nicht das Chlor ist, welches einwirkt, sondern daß das Wasser eine Rolle bei den Reaktionen spielt.

Interessant ist in dieser Beziehung noch ein anderer Ausspruch von GILBERT. Er schreibt:¹ „— — — und daß völlig trockene Chlorine auf die Pflanzenfasern“ nicht reagiert, sich auch nicht, nach Art der Säuren, mit Metalloxyden und Salzbasen und nur mit solchen verbindet; sondern sich nach Art des Schwefels und des Phosphors unmittelbar vereinigt — alles das, darf ich annehmen, ist meinen Lesern aus den Verhandlungen der Herren DAVY und GAY LUSSAC über dieses höchst merkwürdige Wesen hinlänglich bekannt.“

Es ist hier Falsches und Richtiges wunderbar vermengt. GILBERT macht darauf aufmerksam, daß trockenes Chlor mit Metalloxyden nicht reagieren kann, ein Punkt, der in dieser Abhandlung nochmals experimentell bewiesen werden muß, weil in der Zwischenzeit andere Ansichten entstanden und heute geläufig sind, dann aber glaubt er, daß Säuren mit Metalloxyden reagieren könnten. Richtig ist das nur in dem Falle, wo auch hier Wasser zugegen ist. Schließt er bei Chlor das Wasser aus, so müßte er es konsequenterweise auch bei Säuren thun und dann kämen wir zum Schluss — was auch das Resultat des experimentellen Teiles dieser Abhand-

¹ *Gilbert's Ann.* 1815, 316.

lung ist —, daß Chlor ohne Wasser nicht reagieren kann, daß es aber durch Hydrolyse mit Wasser zwei Säuren bildet, welche in Gegenwart von überschüssiger Base — in unserem Falle Kalkhydrat — sich zu den Salzen absättigen.

Im Jahre 1835 entdeckte BALARD die freie unterchlorige Säure und studierte dann auch die Zusammensetzung des Chlorkalks. Er kam zu der Überzeugung, daß der Chlorkalk eine Verbindung oder eine Mischung in äquivalenten Verhältnissen von Calciumhypochlorit und Chlorcalcium sei, also $\text{CaO}_2\text{Cl}_2 + \text{CaCl}_2$, gemischt mit einem Überschuß von Kalkhydrat. Durch eine Untersuchung von GAY LUSSAC vom Jahre 1842¹ wurde die Formel von BALARD durch neue Gründe bestätigt und längere Zeit nahm man fast allgemein an, daß nicht nur die Lösungen des Chlorkalks, sondern auch der feste Chlorkalk ein solches Gemenge vorstelle. Für die Bildung des Chlorkalks hatte man dann die einfache Gleichung:

Diese Ansicht wurde jedoch durch zwei Umstände erschüttert, welche man auf die Länge nicht übersehen konnte, nämlich erstens, daß sich freies Chlorcalcium in dem Chlorkalk nicht entfernt in so großen Mengen durch Zerfielslichkeit u. s. w. nachweisen liefs, als es jene Formel fordert, und zweitens, daß fester Chlorkalk ohne eine gewisse Menge freien Kalkhydrats nicht zu erhalten war. Daraus ging nun eine Reihe von anderen Formeln hervor.

ODLING vertrat 1861² zuerst die Ansicht, daß die Bildung des Chlorkalks durch folgende Gleichung ausgedrückt werde:

Nach dieser Auffassung wäre der Chlorkalk, statt eines Gemisches, ein krystallwasserhaltiges Chlorcalcium, in welchem das eine Chloratom durch den elektronegativen Bestandteil der unterchlorigen Säure ersetzt ist — also ein gemischtes Salz.

Dagegen findet die alkalische Reaktion des Chlorkalks darin keine Berücksichtigung.

FRESENIUS stellte dann³ auf Grund von Versuchen von ROSE

¹ *Ann. chim. Phys.* [3] 5, 273.

² *Manual of Chemistry.*

³ *Ann. chem. Pharm.* 118, 317.

die Behauptung auf, daß 4 Moleküle Kalkhydrat nur 4 Atome Chlor aufnehmen und der Prozeß nach folgender Gleichung vor sich gehe:

Nach dieser Gleichung ist aber die Thatsache nicht erklärt, daß sich ein Chlorkalk von über 32 % aktivem Hypochloritchlor darstellen läßt.

Nach KOLB¹ enthält der chlorreichste trockene Chlorkalk 38.72 % bleibendes Chlor und entspricht dieser Chlorgehalt der Formel:

Nach seiner Annahme wird der trockene Chlorkalk durch Wasser in natürliches Kalkhydrat und einen löslichen Teil zerlegt, welcher letzterer CaOCl_2 oder ein mehrfaches davon enthält. Die Formel von KOLB trägt wiederum weder dem Umstande Rechnung, daß im Handel meist nur ein 36prozentiger Chlorkalk anzutreffen ist, ebenso wenig wie der wiederholten Konstatierung, daß auch ein höher wie 38.7 % iger Chlorkalk erhalten werden kann.

Auch DAVIS² gelang es bei allen seinen Versuchen nicht, Chlorkalk ohne größere Mengen Kalkhydrat herzustellen.

GÖPNER³ giebt dem Chlorkalk die einfache Formel CaOCl_2 und führt das Vorhandensein von Kalkhydrat in demselben darauf zurück, daß das durch Nebenreaktionen entstehende Chlorcalcium in Form von Krusten einen Teil des Kalkhydrats vor der Einwirkung des Chlors bewahre. Dieser Annahme traten RICHTER und JUNKER⁴ entgegen, da die im Chlorkalk vorhandene Menge des Chlorcalciums viel zu klein sei, um eine solche mechanische, schützende Wirkung auszuüben. Nach ihrer Ansicht steht das Vorhandensein von Kalkhydrat vielmehr mit der von TSCHINGJANGJANZ und FRICKE und REIMER⁵ bestätigten, ursprünglich von GRAHAM gemachten Beobachtung im Zusammenhang, wonach ganz trockenes Kalkhydrat kein Chlor aufnehme.

¹ Wagner's Jahresb. 1868, 207.

² Chem. News 27, 225.

³ Dingl. Polyt. Journ. 1873, 204.

⁴ Dingl. Polyt. Journ. 1874, 31.

⁵ Dingl. Polyt. Journ. 1869, 297.

WOLTERS¹ verwirft die Formel von GÖPNER und nimmt an, daß die entstehende Verbindung CaOCl_2 einen Teil des Kalkhydrats mechanisch umhülle und so der weiteren Chlorierung entziehe.

KOPFER² und auch STAHLSCHMIDT³ finden, daß ein mit Ätzkalk gemischtes Kalkhydrat chlorierbar sei.

Nach STAHLSCHMIDT bildet sich der Chlorkalk nach der Formel:

welche 39.01 % aktives Chlor verlangt.

LUNGE nimmt ODLING's Formel als die wahrscheinlich richtige an. Seine Arbeiten, mit einer Anzahl seiner Schüler, namentlich SCHÄPPI, LANDOLT, NÄF, sind so bekannt, daß sie hier nur erwähnt zu werden brauchen. Sie bilden den Hauptstock der neueren Litteratur über Chlorkalk. Sein Handbuch der Sodaindustrie hat dem Verfasser reiches Material zu dieser Arbeit geliefert.

Noch zu erwähnen ist eine ganz neue Arbeit von DITZ⁴, welcher sich den Chlorkalk nach folgenden aufeinander sich abspielenden Reaktionen gebildet denkt.

Bei niederer Temperatur:

worauf bei Eintritt höherer Temperatur eine Dissoziation eintreten soll im Sinne:

Das hierbei entstehende Kalkhydrat soll dann eine neue Menge Chlor aufnehmen gemäß der Gleichung I.

Nach DITZ ist der nächste Vorgang unter Bildung eines anderen Chlorkalkes:

¹ Journ. prakt. Chem. 1874, 128.

² Ann. Chem. Pharm. 177, 246.

³ Dingl. Polyt. Journ. 1876, 243. 335.

⁴ Zeitschr. angew. Chem. 1901.

Enthält das verwendete Kalkhydrat einen genügenden Überschufs von Wasser über die zur Bildung des Monohydrats nötige Menge, so entsteht durch wieder eintretende Dissoziation der intermediären Verbindung und weiterer Aufnahme von Chlor:

Aus dieser historischen Zusammenstellung erhellt, dafs in Bezug auf das Wesen des Chlorkalks durchaus noch keine einheitliche Meinung vorhanden ist.

Auch in Bezug auf die Bedingungen, unter welchen sich Chlorkalk bildet, sind die Ansichten geteilt. Während die einen behaupten, dafs Wasser bei der Chlorierung keine wesentliche Rolle spielt, indem sich selbst ein ungelöschter und ihrer Meinung nach wasserfreier Kalk chlorieren lasse, so behaupten wieder andere, dafs nur teilweise gelöschter Kalk und sogar reines Kalkhydrat, welches kein überschüssiges Wasser enthalte, nicht chlorierbar sei und dafs das Wasser bei der Chlorierung eine wesentliche Rolle spiele.

Auch in Bezug auf die Alkalität, welche sich stets in einem Handelschlorkalk nachweisen läfst, sind die Gelehrten nicht einig. Während es Autoren giebt, welche glauben, dafs Kalkhydrat oder basisches Calciumchlorid oder basisches Calciumoxychlorid in eine Chlorkalkformel einzubeziehen sei, giebt es wieder andere, welche der Meinung sind, dafs die gebildete bleichende Verbindung das noch vorhandene Kalkhydrat umhülle und vor Chlorierung schütze — also dafs dieses Kalkhydrat dem Chlorkalk nur mechanisch beigemischt sei.

Als sicheres Resultat der reichhaltigen Litteratur über dieses Gebiet können aber doch folgende drei von LUNGE festgestellten Hauptpunkte betrachtet werden:

1. Das Kalkhydrat mufs möglichst hochprozentig, das heifst frei von anderen mineralischen Bestandteilen und auch frei von Karbonat sein.

2. Ein gröfserer Überschufs von Wasser ist zu vermeiden; er soll nicht über 5% betragen.

¹ *Zeitschr. angew. Chem.* 1901, 180.

Z. anorg. Chem. Bd. 33.

3. Die Chlorierungstemperatur soll nicht zu tief, aber auch nicht über 40° liegen und wird am besten ungefähr auf 20° gehalten. LUNGE's Handbuch der Sodaindustrie giebt über eine Reihe von Einzelheiten dankenswerte Auskunft.

Experimenteller Teil.

Die bisherigen Untersuchungen sind von der Annahme ausgegangen, daß es das gasförmige Chlor ist, welches mit dem Kalk in Reaktion tritt. Unter dieser Voraussetzung glaubt auch LUNGE, daß die Konstitution 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 Spaltprodukte entstehen. Dem gleichen Grunde ist es auch zuzuschreiben, daß verschiedene Autoren der Meinung sind, daß ein unvollständig gelöschter Kalk chlorierbar sei, während, wie schon erwähnt, andere behaupten, daß sich wasserfreies Kalkhydrat oder Ätzkalk nicht chlorieren lasse.

Da dieser Punkt sehr wichtig schien und ich die Bemerkung machen konnte, daß elektrolytisches Chlorgas, welches Kohlensäure enthielt, um so besseren Chlorkalk gab, je wasserfreier das Gas selbst und auch das Kalkhydrat war, so stellte ich hierüber genaue Versuche an.

Handelskalk schien mir zu einwandfreien Versuchen zu unrein. Ich stellte mir daher einen reinen Ätzkalk durch Brennen von Marmor her. Im Laboratoriumsmaßstab gelingt es nicht leicht, ohne weiteres ein brauchbares Produkt zu erhalten, indem der Ätzkalk stark karbonathaltig ausfällt und sich außerdem nur schwer zu einem feinen Kalkhydratmehl ablöschen läßt. Dasselbe fällt stets körnig aus und enthält auch totgebrannte Stücke. Es ist notwendig, den etwa 24 Stunden auf helle Rotglut erhitzten Marmor beinahe noch glühend ins Wasser zu werfen und das so erhaltene körnige Hydrat nochmals heller Rotglut auszusetzen. So behandelt, ergibt sich ein kohlensäurefreier Ätzkalk, welcher sich sehr leicht löst und auch frei von totgebrannten Stücken ist. Das Hydratwasser des erstmalig gelöschten Kalkes scheint beim nochmaligen Glühen eine sprengende Wirkung auszuüben.

Wurde dieser reine Ätzkalk nun unvollständig gelöscht, wie es SCHÄPPI gethan hat, und hierauf mit reinem trockenem Chlor behandelt,

so bildete sich unter starker Wärmeentwicklung Chlorkalk. Der Gehalt an aktivem Chlor stieg mit steigendem Gehalte des Ätzkalkes an Kalkhydrat. Meine Resultate sind ähnlich denjenigen, welche SCHÄPPI in LUNGE's Laboratorium erhielt.

Es ergab sich beispielsweise:

Wassergehalt	aktives Chlor
7.4 %	8.2 %
9.3	13.4
12.1	17.2

Diese vorerst erhaltenen Resultate berechtigen aber noch nicht zu einem definitiven Schlusse. Es war die Möglichkeit vorhanden, daß in unvollständig gelöschtem Kalke doch noch freies Wasser, welches noch nicht zur Einwirkung gekommen war, vorhanden sein könnte. Würde die Möglichkeit zur Gewissheit, so könnten auch die Widersprüche früherer Arbeiten ihre Erklärung finden.

Um zu dieser Gewissheit zu gelangen, wurde nun Ätzkalk mit so viel 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 sämtliches überschüssige Wasser zu entfernen und um dadurch ein völlig trockenes Kalkhydrat zu erhalten. Dieses letztere giebt sein chemisch gebundenes Wasser bei dieser Temperatur noch nicht ab.

Wurde dieses vollkommen trockene Kalkhydrat unter den nötigen Kautelen (nochmaliges Trocknen bei 120° nach dem Einfüllen, in eine Glasröhre gefüllt und mit durch Schwefelsäure nochmals getrocknetem Bombenchlor) behandelt, so trat absolut keine Chlorierung ein, wie lange auch das Chlor damit in Berührung blieb. Ein Thermometer, welches die Temperaturänderung anzeigen sollte, blieb konstant, und nach dem Vertreiben des überstehenden Chlors durch völlig trockene Luft war weder Chlorid, noch Hypochlorit, noch Chlorathchlor in dem so behandelten Kalkhydrat nachzuweisen. Die Chlorierung begann aber sofort, als ein Tropfen Wasser dem Kalkhydrat zugesetzt wurde. Tritt die Chlorierung einmal ein, so wird durch die Reaktion selbst weiteres Wasser, welches sich in Form von Tröpfchen an die Wandungen setzt, freigemacht und die Reaktion verläuft sehr rasch unter Temperatursteigerung bis zu 100°. Das abdestillierte Wasser wird bei Beendigung der Chlorierung und während der nunmehrigen Abkühlung vollständig unter Bildung von Hydratwasser resorbiert. Bei

dieser Chlorierung, wobei Temperaturerhöhung bis zu 100° eintritt, ergibt sich ein Chlorkalk mit einem Gehalt von 17—23% aktivem Chlor, nie aber mehr.

Es ist demnach der Beweis erbracht, daß völlig trockenes Chlor auf völlig trockenes Kalkhydrat nicht einzuwirken vermag. Das Resultat entspricht den Ansichten von TSCHINGJANGJANZ, GRAHAM, FRICKE und REIMER, welche dieses Resultat behaupten, den Versuch aber nicht in dieser Weise ausgeführt haben. Im Gegensatz zu ihren Ansichten, daß unvollständig gelöschter Kalk nicht chlorierbar sei, stehen aber meine Versuchsergebnisse, da der unvollständig gelöschte Kalk, wie gezeigt, Wasser enthalten kann und dann auch chlorierungsfähig ist. Tritt die Reaktion durch das freie Wasser aber einmal ein, so bildet sich über dem Kalk eine Atmosphäre von Wasserdampf, welche die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt.

Die in LUNGE's Laboratorium ausgeführte Arbeit von SCHÄPPI⁴ giebt an, daß ein Ätzkalk mit 6.5% Wassergehalt schon einen Chlorkalk von 9.06% aktivem Chlor gebe. Das Resultat, welches, wie früher erwähnt, ungefähr auch meinen Versuchsergebnissen entspricht, ist also durch die Gegenwart von freiem Wasser erklärt. Da Chlor 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.

Resultat: Chlorgas wirkt nicht direkt auf Kalkhydrat ein, sondern bildet mit Wasser erst ein Intermediärprodukt. Das Wasser spielt beim Chlorierungsprozeß eine wichtige, gewissermaßen katalytische Rolle.

Dem theoretischen Teil vorgreifend, ergibt sich durch dieses Resultat die Notwendigkeit einer neuen Auffassung über den Prozeß der Chlorkalkbildung. Es ist nicht das gasförmige Chlor, sondern es sind seine hydrolytischen Spaltprodukte, unterchlorige Säure und Salzsäure, welche auf Kalkhydrat einwirken, beziehungsweise Hydroxylionen zurückdrängen und neutrales, nicht dissoziiertes Wasser bilden.

Die Salzsäure, welche zuerst reagieren wird, kann in Gegenwart von gelöstem Kalkhydrat nur Calciumchlorid und Calciumoxychlorid bilden, wie erwähnt unter Wasserbildung. In dem Maße wie sie sich absättigt, muß nach dem Massenwirkungsgesetz in Gegenwart von

¹ Dissertation, Zürich 1882.

überschüssigem Chlor stets wieder neue Salzsäure entstehen und gleichzeitig, da auch unterchlorige Säure mit Hydroxylen reagiert, bildet sich auch immer wieder neue unterchlorige Säure. Wir haben also summarisch, nach dem Endeffekt gesprochen, d. h. mit Angabe der Menge vorhandener Hydroxyle in Gegenwart von Calciumionen, Reaktionen der unterchlorigen Säuren teils mit dem ursprünglichen Kalkhydrat, teils mit den Einwirkungsprodukten der Salzsäure auf Kalkhydrat, also mit Calciumoxychlorid und Calciumchlorid.

Das Produkt, das wir Chlorkalk nennen, kann also bestehen aus den Verbindungen:

I. $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ neben $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ und im Absättigen begriffener freier HOCl und HCl neben einem Überschufs an Hydroxylen und nicht dissoziiertem Kalkhydrat;

II. oder: $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ neben $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$ und freier, im Absättigen begriffener HOCl und HCl neben Hydroxylen und nicht dissoziiertem Kalkhydrat; (event.)

III. aus Umwandlungsprodukten dieser.

Der unter Gleichung I angeführte Prozess wird bei Beginn der Chlorierung eintreten, solange ein großer Kalküberschufs in der Kammer ist. Prozess II tritt ein bei zu rascher Chlorierung oder auch im späteren Chlorierungsverlauf.

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 weitere sekundäre Reaktionen, welche dieser Umwandlung günstig sind, vor sich gehen. Es wird Bedingungen geben, welche eine Zersetzung des Chlorkalks unter Sauerstoffentwicklung begünstigen, und wieder andere, unter denen eine Chloratbildung eintritt.

Vorerst mögen, bevor auf den experimentellen Nachweis dieser Veränderungen eingegangen wird, noch die Einwirkungen der unterchlorigen Säure bei der Bildung von Hypochloriten kurz besprochen werden, um dann das Experiment anzustellen, ob sich Calciumoxychlorid im Chlorkalk findet. Es muß natürlich, wenn die neue Auffassung der Chlorkalkbildung richtig ist, wenigstens intermediär, solches durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Kalkhydrat sich bilden.

Nachweis der Gegenwart von Calciumoxychlorid im Chlorkalk.

Calciumoxychlorid bildet sich nicht nur intermediär, sondern findet sich auch im guten, fertigen Chlorkalk.

Wird nämlich Chlorkalk in Wasser gelöst, so bildet sich stets bei gröfserer Verdünnung ein voluminöser flockiger Niederschlag, der aussieht, als ob er eben erst aus einer Verbindung ausgeschieden worden wäre. SCHÄPPI hat in LUNGE's Laboratorium diesen Rückstand untersucht und konstatiert, dafs derselbe gröfstenteils aus Kalkhydrat besteht. Eine Analyse ergab beispielsweise:

$$\begin{aligned}\text{CaO} &= 63.42\% \\ \text{Wasser als Hydrat} &= 14.4\%\end{aligned}$$

Nachforschungen über die Herkunft dieses Kalkhydrats hat jedoch SCHÄPPI nicht angestellt, sondern begnügte sich mit dieser Konstatierung.

Betrachten wir nun die Eigenschaften von basischem Calciumchlorid. Dasselbe bildet lange, federähnliche, weifse Krystalle, welche sich mit Wasser infolge von Hydrolyse zersetzen, indem sich neutrales Calciumchlorid und Kalkhydrat bildet. Je gröfser die Verdünnung, um so vollständiger ist 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 konzentrierter Chlorcalciumlösung läfst sich dasselbe unzersetzt umkrystallisieren.

KINGZETT hat nun vor über 20 Jahren — in der Annahme, dafs Chlorkalk ein einheitlicher Körper sei — Versuche angestellt, um Chlorkalk als krystallisierte Verbindung zu erhalten. Er liefs eine filtrierte Chlorkalklösung in einer Kältemischung gefrieren und die entstandene feste Masse auftauen, wodurch er federähnliche, fast 25 mm lange Krystalle erhielt, welche nichts anderes als Calciumoxychlorid gewesen sein können, vielleicht mit etwas $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$ gemengt, da die Masse immer noch bleichende Eigenschaften zeigte.

Ich habe diesen Versuch wiederholt und zwar mit Chlorkalk von verschiedener Provenienz, ebenso mit selbst hergestelltem. Aus völlig konzentrierter Chlorkalklösung lassen sich in der That beim Abkühlen in einer Kältemischung leicht federähnliche Krystalle erhalten, welche beim Auswaschen mit Chlorcalciumlösung um so weniger

Hypochloritchlor enthalten, je länger das Nachwaschen gedauert hat, und bei Anwendung von ursprünglich nur etwa 33% igem trockenem Chlorkalk kaum mehr auf Hypochlorit reagieren. Beim Verdünnen mit Wasser aber bildet sich aus diesen Krystallen voluminöses Kalkhydrat, während Chlorcalcium in Lösung geht. Diese Konstatierung ist wichtig, weil sie beweist, daß Salzsäure auf Kalkhydrat eingewirkt hatte, event. auch unterchlorige Säure auf Kalkhydrat unter Bildung von basischem Calciumhypochlorit. Sodann beweist sie, daß eine einheitliche Formel dem Chlorkalk nicht gegeben werden kann und daß die Umbüllungstheorie allein auch nicht die alkalische Reaktion im Chlorkalk erklärt. Dagegen bestätigt sie die neue Auffassung, denn wenn Calciumoxychlorid oder basisches Calciumhypochlorit $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$ sich im Endprodukt — dem fertigen Chlorkalk — nachweisen läßt, so muß solches auch als Intermediärprodukt vorhanden sein. Unterchlorige Säure wirkt also im Laufe des Chlorierungsprozesses auch auf Calciumoxychlorid ein, ebenso wie dies Salzsäure thut. 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 Produkt von 13% aktivem Hypochloritchlor 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, bezw. Calciumoxychlorid, wie der gewöhnliche Chlorkalk enthält, dagegen, wie selbstverständlich, viel überschüssiges Chlorcalcium. Sie weisen damit nach, daß Calciumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur von unterchloriger Säure in erheblichem Maße zersetzt wird nach folgendem, von ihnen angegebenen Schema:

Die Analyse der Gase zeigte ganz deutlich, wie das Cl_2O des eintretenden Gases beim Austritte größtenteils in freies Chlor verwandelt war. Zur Erklärung der Chlorbildung wird von ihnen angenommen, daß ein Atom Chlor aus CaCl_2 durch unterchlorige Säure als Salzsäure verdrängt wird:

und daß die verdrängte Salzsäure mit überschüssigem Chlormonoxyd freis Chlor bildet.

Nach v. TIESENHOLT¹ könnte die obige, von LUNGE aufgefundene Reaktion 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 Teil auch wahrscheinlich mit unterchloriger Säure Calciumhypochlorit bildet. Letztere Ansicht dürfte unzutreffend sein. Nach den Analysen von LUNGE enthielt aber das erhaltene Produkt keine merklichen Mengen von freiem Ätzkalk. Es muß deshalb, wie weiter unten sich zeigen wird, auf alle Fälle auch Chloratbildung eingetreten sein.

Wenden wir uns nun zu den Bedingungen, welche die Zersetzung von Chlorkalk, also allgemein von Hypochloriten herbeiführen.

Zersetzung von Chlorkalk

a) unter Sauerstoffentwicklung.

Eine Art der Zersetzung des Chlorkalks besteht in dem Übergang von Hypochlorit in Chlorid unter Sauerstoffentwicklung. Diese Zersetzung tritt in stark alkalischer Lösung bei höherer Temperatur, also bei großer Hydroxylkonzentration ein. Die Bedingungen hierzu sind in Chlorkalkkammern beim Beginn des Überhitzens von reinem Chlor über frisches und stark angefeuchtetes Kalkhydrat gegeben. Es bildet sich eine verhältnismäßig konzentrierte Kalkhydratlösung, welche unter starker Wärmeentwicklung — da ja Bildung von Wasser eintritt — mit Salzsäure und unterchloriger Säure reagiert. Eine allzu übermäßige Hydroxylkonzentration ist allerdings nicht möglich, weil Kalkhydrat in Wasser schwer löslich ist. Mit dieser Eigenschaft erklärt sich auch die Thatsache, daß Kalkhydrat unter allen Basen sich am besten zur Bildung von Hypochloriten eignet. Immerhin tritt beim Überleiten von konzentrierten, reinem Chlor über frisches Kalkhydrat doch schon Sauerstoffentwicklung ein. Ich habe bei Kammern im Großbetrieb diese Thatsache direkt nachgewiesen, indem ich beim Austrittsrohr einen glimmenden Span zum Entzünden bringen konnte. Durch geringeren Wassergehalt des Kalkhydrats, durch

¹ *Journ. prakt. Chem.* 1901.

Verdünnen des Chlors mit Luft, welche beide Faktoren mit der durch Abführung der Wärme erreichten Kühlung die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen, sowie außerdem durch Kühlung der Außenwände der Chlorierungskammern wird der Sauerstoffentwicklungsprozess zurückgedrängt. Die Thatsache ist in der Technik geläufig, so daß nie ein konzentriertes Chlor zur Verwendung kommt. Außerdem ist bekannt, wie sich auch in LUNGE's Sodaindustrie angegeben findet, daß im Winter stets ein höherer prozentiger Chlorkalk zu erzielen ist wie im Sommer.

In welcher Weise starke Alkalität und hohe Temperatur die Hypochloritzersetzung unter Sauerstoffentwicklung veranlassen, zeigen anschaulich die beiden unten folgenden Kurven.

Die diesen Kurven zu Grunde liegenden Daten sind folgende: Zu je 50 ccm einer Natronlauge, deren Gehalt in Kurve I als Ordinate, in Kurve II als Abszisse aufgetragen ist, wurde so viel Chlorkalk gegeben, daß in verschiedenen, zur Untersuchung kommenden Lösungen 1% aktives Hypochloritchlor vorhanden war. Es wurden darauf alle Lösungen während einer halben Stunde unter gleichmäßigen Bedingungen auf 100° erhitzt und dann der nach dieser Zeit verbliebene Rest an Hypochloritchlor mit arseniger Säure bestimmt. Man sieht deutlich die steigende Zersetzung mit steigender Hydroxylkonzentration. Hier ist es wohl am Platze, darauf hinzu-

weisen, was auch schon LUNGE und LANDOLT gethan haben, daß Lehrbücherangaben, wonach Chlorate durch Einleiten von Chlor in konzentrierte, heiße Alkalilaugen erhalten werden sollen, nicht zutreffend sind; denn der Zerfall der Hypochlorite findet mit steigen-

dem Alkali — von einer gewissen Minimalgrenze an — in Sauerstoff und Chloridchlor statt. Bei 50% Alkalilösung ist die Sauerstoffentwicklung sogar der allein vor sich gehende Prozeß.

Die den Kurven zu Grunde liegenden zahlenmäßigen Belege sind folgende:

Gehalt NaOH	Hypochloritchlor	Chloratchlor	Summe
50.47 %	—	—	—
38.10	0.077 %	—	0.077 %
35.87	0.294	0.236 %	0.053
32.54	0.60	0.21	0.80
26.4	0.71	0.19	0.90
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% aktives Hypochloritchlor und also bei 100%iger Umwandlung in

Chlorat, auch 1% aktives Chloratchlor plus den ursprünglich vorhandenen 0.05—0.06% vorhanden wäre, zeigt es sich, daß der größte Teil verloren gegangen ist, und zwar in Form von Sauerstoff, sobald eine Konzentration von über 35% Natronlauge vorhanden ist.

Die Wirkung der Hydroxyle ist ungleich und zwar hängt die Art ihrer Wirkung ganz von der Konzentration ab; bis zu etwa 10% Natronlaugegehalt wirken die Hydroxyle konservierend auf das Hypochloritchlor dann tritt bis zu etwa 35% eine Phase der Chloratbildung ein, um dann der Sauerstoffentwicklung Platz zu machen.

Ebenso wie ein zuviel an Hydroxylionen der Hypochloritbildung unzutraglich 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 besteht, dadurch zu stören, daß Wasserstoffionen durch Absättigen der Salzsäure entfernt werden, so bildet sich vorerst in dem Maße, wie die Absättigung vor sich geht, freie unterchlorige Säure. Diese ist aber sehr unbeständig und wandelt sich leicht in Chlorsäure um.

Zu der früher, im historischen Teil erwähnten, experimentell nachgewiesenen Thatsache, daß unterchlorige Säure im Chlorwasser enthalten ist, möchte ich vorerst noch einen solchen Versuch erwähnen, der von mir ausgeführt wurde.

Giebt man zu Chlorwasser neutrales Silbernitrat und filtriert vom abgeschiedenen Chlorsilber, so erhält man eine klare Lösung, welche beim Kochen sich trübt unter nochmaliger Ausscheidung von Silberchlorid. Es muß also Chlor in nicht ionisierter Form vorhanden gewesen sein und zwar ist dies in Form von Hypochloritchlor. Beim Erwärmen tritt, ohne daß im Gehalt der Wasserstoffionen irgend etwas verändert worden wäre, da die Salzsäure durch ihr Äquivalent an Salpetersäure ersetzt ist, Zerfall der unterchlorigen Säure ein; sie spaltet sich in Salzsäure und Chlorsäure. Daß sich wirklich Chlorsäure bildet, zeigt sich beim Eindampfen und Glühen bei Silbernitratüberschuß nach Absättigung mit Alkali, wobei sich nochmals Chlorsilber bildet.

Der Fall der Gleichgewichtsstörung tritt ein, wenn Chlor mit feuchtem Calciumkarbonat 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 Calciumkarbonat nicht einwirkt — eine Bestätigung des früher Gesagten, daß es die Bestandteile des Chlorwassers sind, welche reagieren. Aus den angestellten Versuchen seien zwei herausgegriffen:

Beim Durchleiten von Chlor bei Zimmertemperatur durch eine Calciumkarbonatsuspension in Wasser bildeten sich in 15 Stunden 5.8% Calciumchlorat neben 11.3% Calciumchlorid; beim Durchleiten bei Siedehitze in derselben Zeit 8.5% Calciumchlorat neben 23.6% Calciumchlorid.

Die der unterchlorigen Säure im Chlorwasser das Gleichgewicht haltende Salzsäure kann primär allein mit dem Karbonat 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 wohl zu denken ist.

Die gebildeten Spaltprodukte wirken dann erst wieder auf Calciumkarbonat ein. Am Schlufs der Versuche waren stets nur verschwindende Mengen Hypochloritchlor nach dem Abblasen des überschüssigen Chlors anwesend. Der gröfsere Calciumchloridgehalt im Vergleich zum Chloratgehalt, beim Arbeiten in der Wärme, rührt möglicherweise von einer mit der Temperatur steigenden Tendenz zur Sauerstoffabspaltung her, kann aber auch seine Erklärung darin finden — und dies ist sehr wahrscheinlich —, daß ein Teil der unterchlorigen Säure vor der Umlagerung in Chlorsäure einfach abdestilliert. Der experimentelle Nachweis fehlt noch, doch hat ja JAKOWSKIN auch Salzsäure und unterchlorige Säure auf diese Weise aus Chlorwasser von einander getrennt.

Auch freie, reine, unterchlorige Säure wandelt sich in Gegenwart von Karbonaten sehr rasch in Chlorsäure um, ohne daß ein Überschufs von 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 zwei Proben unter sonst gleichen Bedingungen bei Zimmertemperatur — aber das eine Mal rein, das andere Mal in Gegenwart von Calciumkarbonat.

Zeit	HOCl rein	HOCl + CaCO ₃
Nach Stunden 2	10.62 ccm As ₂ O ₃ $\frac{1}{10}$ N.	10.22 ccm As ₂ O ₃ $\frac{1}{10}$ N.
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 fast stets darin enthaltenen Feuchtigkeit nicht zerfallen nach dem Schema:

also in Ätzalkali und freie unterchlorige Säure, welche sich dann in Chlorsäure umwandelt, welche letztere sich durch Einwirkung auf Hypochlorit wieder absättigt — wieder dadurch unterchlorige Säure frei macht etc. — bis alles Hypochlorit in Chlorat umgewandelt ist — ist es nötig, daß stets freies Alkali im Chlorkalk vorhanden ist. Ist dies nicht der Fall, so tritt Zersetzung desselben ein. Ob nun freier Ätzkalk oder Calciumoxychlorid zugegen ist, bleibt sich gleich, da es sich nur um die Gegenwart von Hydroxylen handelt und die Bezeichnung basisches Chlorid und Kalkhydrat ja nur die Verhältniszahlen ausdrücken, zu welchen Hydroxyle und Calciumionen stehen. Daß Calciumoxychlorid zugegen ist, wurde ja experimentell nachgewiesen.

Mit diesen Betrachtungen ist die Wirkung von überschüssigem Chlor auf schon fertig gebildeten Chlorkalk leicht erklärt. Auf die Wirkungen von überschüssigem Cl wird in der Technik Rücksicht genommen.

So schreibt LUNGE (Sodaindustrie 408): „Es ist nämlich sicher, daß, wenn der chlorometrische Gehalt des Chlorkalk sein Minimum erreicht hat, er durch überschüssig zuströmendes Chlor wieder reduziert wird.“ „SCHEURER-KESTNER hat durch eine Versuchsreihe konstatiert, daß die obersten Schichten des Chlorkalks in der Kammer, welche ja mit dem Gase in unmittelbarer Berührung sind und die chlorreichsten sein müßten, stets weniger wirksames Chlor zeigen als die darunter liegende Schicht.“ „Mir begegnete es einmal, daß ein 33%iger Chlorkalk, welcher durch einen Überschufs von Chlor auf 35% gebracht werden sollte, auf 27% wirksames Chlor herabsank.“

Damit sind die Versuchsbedingungen für die Darstellung von Chlorkalk festgestellt. Es bleibt noch zu erwähnen, daß der Chlo-

rierungsprozefs unterbrochen werden mufs, wenn ein Minimalgehalt an Hydroxylen — ausgedrückt als Ätzkalk — von etwa 6—8 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vorhanden ist, wenn nicht die bekannten schmierigen und stark chlorathaltigen Produkte entstehen sollen. Je gröfser der Gehalt an freiem Wasser im fertigen Chlorkalk, um so gröfser ist auch die Gefahr der Zersetzung durch Hydrolyse.

Ich habe auch versucht, wie weit in Natronlauge die Hydroxyle aufgebraucht werden dürfen, ohne dafs eine Zersetzung eintritt. Die Temperatur, die Geschwindigkeit des Einleitens und die Intensität der Rührung sind natürlich Faktoren, welche berücksichtigt sein müssen, und welche eine Menge von Versuchen erfordern. Wurde eine 10 % Chlorkaliumlösung mit 5 % Ätzkali gemischt und 125 Blasen reines Chlor pro Minute ohne künstliche Rührung eingeleitet und bei Zimmertemperatur gearbeitet, so konnte als Maximalgehalt 0.81 % aktives Hypochloritchlor erhalten werden. Es blieben also noch über 4 % freie Natronlauge übrig. Beim weiteren Chloreinleiten sank der Gehalt, weil Chloratbildung eintrat.

Es fehlen nun allerdings noch experimentelle Daten über die Reaktionsgeschwindigkeiten unter den verschiedensten Bedingungen. Die Prüfung wird aber sehr kompliziert, soll aber in einer späteren Arbeit versucht werden.

Soll nun zur Chlorkalkdarstellung elektrolytisch erzeugtes, kohlen säurehaltiges Gas verwendet werden, so ist zu berücksichtigen, dafs Kohlensäure aus Hypochloriten die unterchlorige Säure auszutreiben vermag; und zwar deshalb, weil der Gleichgewichtszustand von unterchloriger Säure und Kohlensäure (H_2CO_3) in wässerigen Lösungen dadurch gestört wird, dafs die Kohlensäure bzw. das CO_3 -Ion durch Calciumionen zurückgedrängt und als kohlen saurer Kalk ausgefällt wird. Ausserdem drängt Kohlensäure Hydroxyle zurück und sättigt Kalkhydrat ab.

Wichtig ist die Thatsache, dafs wirkliche wässerige Kohlensäure hierzu nötig ist und dafs das Anhydrid unschädlich ist. Durch völliges Trocknen des elektrolytischen Chlorgases vor dem Überleiten erhalten wir also ein Gemisch von Chlor und Dioxyd, welche beide auf völlig trockenes Kalkhydrat nicht einzuwirken vermögen.

PARNELL, HURTER und LUNGE haben das Verhalten von Kohlensäure gegenüber Kalkhydrat und Chlorkalk eingehend studiert. Es hat sich nach HURTER's Versuchen gezeigt, dafs reine Kohlensäure nicht so rasch absorbiert wird, wie reines Chlor, dafs aber der

Feuchtigkeitsgehalt eine große Rolle spielt, wenn Gemische von Chlor und Kohlensäure über Kalk zur Absorption geleitet werden.

LUNGE und SCHÄPPI konstatierten, daß Kohlendioxyd wenig oder gar nicht auf trockenen Chlorkalk einwirken, während Kohlensäure, also feuchtes Kohlendioxyd bei 70° den größten Teil des Chlors auszutreiben vermag.

Ich habe diese Versuche wiederholt. Chlorkalk wurde eine Woche über Schwefelsäure getrocknet und noch nach dieser Zeit etwas nach freiem Chlor. Während 4 Tagen wurde nun völlig trockenes Kohlendioxyd über den in einer Röhre befindlichen Chlorkalk geleitet.

Die Zusammensetzung war

vor dem Durchleiten:	nach dem Durchleiten:
aktives Chlor 34.79 %	34.4 %
Chlorathlor 1.29	1.29
H ₂ O 8.47	—
CaCO ₃ 17.6	—
Ca(OH) ₂ 6.46	0.61
CaCl ₂ 13.33	—

Die ausgetriebenen Chlormengen, welche in Jodkalium aufgefangen wurden, betrugen:

Nach 24 Stunden	1.8 %
48	0.5
72	0.24
96	0.20

Da sich bei Anwendung feuchter Kohlensäure das Kalkhydrat (bezw. OH) absättigt, ist es klar, daß bei Feuchtigkeitszutritt die früher besprochene hydrolytische Spaltung eintreten wird. Einwirken konnte das Dioxyd, weil nach dem 8 tägigen Stehen über Schwefelsäure jedenfalls doch noch etwas Feuchtigkeit vorhanden war. Durch das lange dauernde Überleiten des trockenen Gases wurde der Chlorkalk dann völlig getrocknet und unter diesen Umständen kann er sich auch nicht weiter zersetzen.

Feuchten wir den Kalk bei der Chlorierung mit elektrolytischem Chlorgase nur wenig an, so wenig, daß, da die Reaktionsgeschwindigkeit des Chlors mit Wasser größer ist wie diejenige von Dioxyd mit Wasser, das erstere auch zuerst zur Reaktion kommt, so läßt sich auch noch mit einem stark dioxydhaltigen Chlor ein guter Handelschlorkalk darstellen. Wir haben hier also auch wieder mit Gleichgewichtszuständen zu rechnen.

Unter Nutzenanwendung des Gesagten habe ich mit einem schlechten elektrolytischen Chlorgase im Großbetrieb noch einen normalen Handelschlorkalk erzeugen können.

Das Gas enthielt nach dem Verdünnen mit Luft — um die Temperatur nicht zu hoch steigen zu lassen — 42—45 % Chlor und 6 % Kohlendioxyd. Der Wasserüberschuß des Kalkhydrats betrug 0.2 %. Das Chlor selbst wurde durch Schwefelsäure, welche in einem Turm herabrieselte, getrocknet. Die Maximaltemperatur stieg während der Chlorierung auf 32° bei einer Aufsentemperatur von 19° Maximum. Der erhaltene Chlorkalk enthielt 36 % aktives Hypochloritchlor.

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

- I. Trockenem Chlor reagiert nicht mit trockenem Kalkhydrat.
- II. Es bildet sich vor Einwirkung ein Intermediärprodukt und zwar Chlorwasser.
- III. Chlorwasser ist unterchlorige Säure und Salzsäure, welche im Sinne des Massenwirkungsgesetzes sich das Gleichgewicht halten.
- IV. Der Chlorkalk besitzt keine einheitliche Formel, sondern besteht aus einem Gemisch von Körpern, wie sie auf Seite 181 angegeben sind. Ob von den einen mehr oder weniger vorhanden sind, hängt von den Chlorierungsbedingungen ab: Temperatur, Wassergehalt, Schnelligkeit des Überleitens von Chlor u. s. w.
- V. Im Chlorkalk findet sich basisches Calciumchlorid, eventuell auch basisches Calciumhypochlorit als ständiger Bestandteil.
- VI. Die Zersetzung von Chlorkalk in Chlorid und Sauerstoff geschieht bei zu großer Hydroxylkonzentration.
- VII. Die Zersetzung des Chlorkalks in Chlorat und Chlorid geschieht bei Anwesenheit von Wasserstoffionen.
- VIII. Mit stark kohlensäurehaltigem (6 %) Chlor läßt sich noch guter Handelschlorkalk herstellen, ohne daß die Kohlensäure aus demselben vor dem Überleiten entfernt werden muß.

Darmstadt, Chem. techn. Institut der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Oktober 1902.