Über die Zusammensetzung des Chlorkalks;

von

W. von Tiesenholt.

(Zweite Mitteilung.)

In der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ habe ich gezeigt, daß der Chlorkalk das Produkt einer umkehrbaren Reaktion zwischen Ätzkalk und Chlor nach der Gleichung:

ist, analog der Reaktion zwischen Chlor und einer Ätznatronlösung. Dabei muß aber eine vorläufige Hydrolyse des Chlors, nach der Gleichung:

angenommen werden, was mit den Beobachtungen von Lunge und Schächpi²⁾ in Widerspruch stand. Nach ihrer Untersuchung nämlich bildet sich eine bleichende Verbindung schon bei der Einwirkung von völlig trockenem Chlor auf unvollkommen gelöschten Kalk, mit einem nur 6,5 % betragendem Wassergehalt, statt dem Gehalt von 24,32 % Wasser, der von der Formel Ca(OH)_2 oder $\text{CaO.H}_2\text{O}$ verlangt wird. Dieser Widerspruch ist inzwischen durch die Arbeit von F. Winteler³⁾ aufgeklärt; nach seinen Versuchen ist trockenes Chlor auf gelöschten und bei 120° getrockneten Kalk vollkommen ohne Einwirkung; die Bildung von Chlorkalk aber in den Versuchen von Lunge und Schächpi läßt sich nach seiner Meinung durch ein ungleichmäßiges Ablöschen des Kalkes erklären, wobei einzelne Partikel ungelöscht bleiben, andere, außer dem Hydratwasser, auch noch hygroskopisches Wasser enthalten, welches im Exsikkator über Schwefelsäure, wie Lunge und Schächpi ihren Kalk trockneten, nur ungenügend ausgeschieden wird. Die einmal eingetretene Reaktion liefert nach der oben

¹⁾ Dies. Journ. [2] 65, 512.

²⁾ Dingl. polyt. Journ. 237, 63.

³⁾ Z. f. anorg. Chem. 33, 161 (1903).

gegebenen Gleichung neue Mengen Wasser und wird auf diese Weise immer energischer.¹⁾

Die gegenwärtige Mitteilung enthält einige Daten und Angaben zur Erläuterung und näheren Begründung der Reaktionen, welche in der vorhergehenden Mitteilung angeführt waren, soweit es bei so komplizierten Gemischen und Reaktionen, wie wir sie im Chlorkalk und in den Hypochloriten haben, zu tun möglich war.

Einwirkung der Kohlensäure auf Gemische von Lithiumhypochlorit mit Chlorkalium und Chlor- calcium.

Wie in der vorhergehenden Mitteilung gezeigt war, wirkt Kohlensäure auf ein Gemisch von Calciumhypochlorit mit Chlorkalium in derselben Weise, wie auf Chlorkalk ein, d. h. sie scheidet Chlor aus, welches sich durch gegenseitige Zersetzung von unterchloriger Säure und Chlorkalium bildet; da die freie unterchlorige Säure durch Hydrolyse des Calciumhypochlorits entsteht, ist die Anwesenheit von Feuchtigkeit eine unumgängliche Bedingung der Reaktion, während die Kohlensäure bloß das Calciumhydroxyd, welches sich nach der Gleichung:

bildet, neutralisiert und dadurch die Ausscheidung des Chlors fördert. Von Interesse war es nun, diese Reaktion an einem einatomigen Metall zu wiederholen, da Lunge in seinen Arbeiten besonders hervorhebt, daß nur zweiwertige und überhaupt mehrwertige Metalle die Fähigkeit besitzen, Bleichverbindungen zu bilden, das Produkt aber der Einwirkung von Chlor auf Lithiumhydroxyd aus einem Gemisch zweier Salze, des Lithiumhypochlorits und des Lithiumchlorids, besteht und sich von Chlorkalk, einem homogenen Körper von der Zusammensetzung

¹⁾ Nach Karcz (Chem. Centr. 1898, I, 434) kann Ätzkalk außer dem Hydratwasser noch ein Molekül Kristallwasser, nach der Formel $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, enthalten, das bei 60°–70°, zum Teil auch bei gewöhnlicher Temperatur, abgeschieden wird. Vielleicht ist im gegebenen Falle eben dieses Kristallwasser in Frage zu stellen.

durch die Reaktion mit Kohlensäure wesentlich unterscheidet.

Die bezüglichlichen, mit Lithium angestellten Versuche gaben keine so guten Resultate, wie beim Calcium; weiter unten sind aber Versuche mit Gemischen von Lithiumhypochlorit mit Calciumchlorid angeführt, welche für den Charakter der Reaktion ebenso beweisend sind.

Lithiumhypochlorit oder richtiger, sein Gemisch mit Lithiumhydroxyd und geringen Mengen Lithiumchlorid und Lithiumchlorat, wurde durch Bearbeitung von Lithiumhydroxyd mit gasförmigem Chlormonoxyd dargestellt. Wie auch bei der Bildung von Bleichlithion aus Chlor und Lithiumhydroxyd in den Versuchen von Kraut¹⁾, werden die besten Resultate bei Lithiumhydroxyd mit einem Gehalt von 8—10% Kristallwasser (außer dem Hydratwasser) erhalten. Die Reaktion ist von Wärmeentwicklung begleitet, und da nach der Gleichung:

eine Wasserausscheidung dabei stattfindet, erhält man das Reaktionsprodukt als eine feuchte, nach dem Erkalten zusammengebackene Masse, die sich nur mit Mühe aus dem Rohre entfernen läßt. Die Umwandlung des pulverigen Lithiumhydroxydes in diese kompakte Masse ist auch wahrscheinlich der Grund dafür, daß die Reaktion nicht bis zu Ende geht, sondern mit der Zeit immer schwächer wird. 10 g Lithiumhydroxyd wurden gewöhnlich etwa 1½ Stunden lang mit einem Strom Chloroxyd bearbeitet, das Reaktionsprodukt auf mehrere Tage in einen Exsikkator über Schwefelsäure zum Trocknen gestellt, zu einer gleichartigen Masse gemischt und zerrieben und der Analyse unterworfen. Gewöhnlich enthielt das Produkt gegen 40% bleichenden Chlors, entsprechend gegen 20% Chlor in Form von Hypochlorit oder etwa 33% des bezüglichlichen Salzes, — die übrigen 67% waren Wasser, Lithiumchlorid, Lithiumchlorat und Lithiumhydroxyd. Die Bildung von Lithiumchlorid läßt sich zum Teil durch eine Beimengung von Chlor im Chloroxyd erklären, welches auf das Lithion nach der Gleichung:

¹⁾ Ann. Chem. 214, 354.

einwirkt, zum Teil bildet es sich durch Zersetzung von Lithiumhypochlorit in Gegenwart von überschüssigem Alkali nach der Gleichung:

In einigen Fällen war der Gehalt an Lithiumchlorid geringer, als er entsprechend dem Gehalt an Lithiumchlorat, nach der eben angeführten Gleichung, sein sollte, was sich durch eine Nebenreaktion nach der Gleichung:

wie weiter unten gezeigt sein wird, erklären läßt.

Ein größerer Gehalt an Lithiumhypochlorit im Reaktionsprodukt könnte durch wiederholtes Durchleiten von Chloroxyd, nach jedesmaligem vorhergehendem Trocknen der Masse, erreicht werden, ich unterließ aber es zu tun, da die Beimengungen auf die nachher zu untersuchenden Reaktionen keinen merklich störenden Einfluß ausübten, ohne Alkaliüberschuß aber das Produkt weniger beständig werden mußte.

Die Ausscheidung von Chlor aus festen Gemischen von Metallchloriden und Hypochloriten geht nur in Gegenwart von Wasser vor sich, unter Bildung von Lösungen in den Berührungsstellen der Salze; daher wird die Reaktion durch Erwärmen gefördert und verlangt eine allmähliche Ausscheidung des Kristallwassers. Lithiumhypochlorit und Lithiumchlorid genügen den Bedingungen, welche zur Chlorausscheidung erforderlich sind, augenscheinlich nicht, wie auch Lunge und Naef in ihren Versuchen der Einwirkung von Kohlensäure auf Bleichlithion, das Reaktionsprodukt von Chlor auf Lithiumhydroxyd gefunden haben.¹⁾ Ebenso wie beim Bleichlithion wurde aus einem künstlichen Gemisch von Lithiumhypochlorit mit Lithiumchlorid (letzteres mit einem Gehalt von etwas weniger als 1 Mol. Kristallwasser) bei den verschiedensten Versuchsbedingungen, in den Temperaturgrenzen zwischen Zimmertemperatur und 100°, beim Durchleiten von feuchter oder trockner Kohlensäure, nur höchst unbedeutende Mengen Chlor ausgeschieden, die Hauptmenge aber des Lithiumhypochlorits zersetzte sich unter Sauerstoffentwicklung und zum

¹⁾ Ann. Chem. 219, 147.

Teil unter Bildung von Lithiumchlorat, so daß im Rückstande beinahe kein Hypochlorit verblieb. Die Versuchsbedingungen zur Zersetzung nach der Gleichung:

aufzufinden, ist mir nicht gelungen.

Man konnte vermuten, daß bei Anwendung eines anderen Chlorides, bei welchem die Bedingungen der Kristallwasserausscheidung günstiger sind, als beim Lithiumchlorid, die Reaktion die gewünschte Richtung nehmen würde. Zu diesen Chloriden gehört vor allem Calciumchlorid, und darauf sein nächstes Analogon, das Strontiumchlorid, umsomehr, als das Strontiumhydroxyd, mit einem Wassergehalt von 20 %, nach Lunge und Naef¹⁾ bei der Bearbeitung mit Chlor ein Bleichsalz gibt, welches nach seinen Eigenschaften dem Chlorkalk näher steht, als die analogen Verbindungen aller anderen Metalle. Aber auch in Gemischen von Calciumchlorid mit Lithiumhypochlorit gelang es mir nicht, so befriedigende Resultate zu erhalten, wie in seinen Gemischen mit Calciumhypochlorit.

Nach einigen Vorversuchen erwiesen sich am geeignetsten ein Calciumchlorid mit einem Wassergehalt von 26,31 % (etwas mehr, als 2 Mol. Wasser auf 1 Mol. Calciumchlorid) und eine Temperatur von 100°—110°. Das angewandte Lithiumhypochlorit gab 35,18 % bleichendes Chlor und enthielt folglich 17,59 % Chlor in Form von $\text{HClO}^2)$, sodann 5,57 % HCl , 3,51 % HClO_3 , oder, mit anderen Worten, hatte das Präparat folgende Zusammensetzung: 29,02 % LiOCl , 6,68 % LiCl , 8,19 % LiClO_3 und 56,11 % (Differenz) H_2O , LiOH und Li_2CO_3 (Beimengung im Lithiumhydroxyd). 1 T. dieses Präparats wurde mit 2 T. Calciumchlorid von der genannten Zusammensetzung gemischt; das so erhaltene Gemisch enthielt:

5,38 % Chlor als HClO ,
34,30 % Chlor als HCl ,
1,03 % Chlor als HClO_3 .

Von den 34,30 % Chlor als Chlormetall sind 1,70 % Chlor in das Gemisch als Lithiumchlorid eingeführt worden, das übrige als Calciumchlorid. Durch dieses Gemisch wurde bei 100°—110° Kohlensäure geleitet und das ausgeschiedene Chlor mittels einer Lösung von Kaliumjodid absorbiert. — Als Beispiel führe ich die Resultate eines von den

¹⁾ Ann. Chem. 219, 157.

²⁾ Überall weiter unten bei Zahlenangaben bedeuten die Formeln HClO , HCl , HClO_3 nicht die Mengen dieser Säuren oder ihrer Salze, sondern die Mengen des in den Säuren oder ihren Salzen enthaltenen Chlors.

Versuchen an. Das Gewicht der Substanz betrug 1,5715 g, die Dauer des Versuches war $1\frac{1}{2}$ Stunden. Es wurden im ganzen 6,12 % Chlor ausgeschieden. Der Rückstand wurde in 200 cem Wasser gelöst und zu den einzelnen Bestimmungen Proben zu 50 cem genommen. Der Rückstand gab 0,94 % bleichendes Chlor, enthielt also 0,47 % HClO , ferner 31,42 % Chlor als HCl und 1,59 % als HClO_3 ; nach Abzug der im Gemisch vor dem Versuch enthaltenen 1,03 % HClO_3 hatten sich folglich 0,56 % HClO_3 neugebildet.

Im ganzen war in das Gemisch in Form von Lithiumverbindungen $5,38 + 1,70 + 1,03 = 8,11$ % Chlor eingeführt worden. Da das Chlor als Lithiumchlorid nach dem vorhergehenden an der Reaktion beinahe gar nicht teilnimmt, wie auch das Chlor als Lithiumchlorat, konnte man nur die in dem Gemisch als HClO vorhandenen 5,38 % Chlor in Rechnung nehmen, wovon 1,68 % zur Bildung von Lithiumchlorat nach der Gleichung

$$3\text{LiClO} = \text{LiClO}_3 + 2\text{LiCl}$$

verbraucht und 0,47 % unverändert geblieben waren. Der Rest, $5,38 - (1,68 + 0,47) = 3,23$ % Chlor als Lithiumhypochlorit, gab Veranlassung zur Ausscheidung von 6,12 % freien Chlors; die Differenz, $6,12 - 3,23 = 2,89$ % Chlor, oder bei der angewandten Substanzmenge 0,0454 g, entsprechend etwa 13 cem der zum Titrieren benutzten $\frac{1}{10}$ -normalen Lösungen, mußte aus dem zugefügten Calciumchlorid ausgeschieden sein. Wenn man aber auch die als LiCl und LiClO_3 eingeführten Mengen Chlor in Betracht nimmt, bleiben doch immer noch bei einer ähnlichen Berechnung 1,19 % oder 0,0187 g Chlor, mit denen das Calciumchlorid an der Reaktion teilnehmen mußte.

Obleich die Versuchsergebnisse in diesem Falle auch weniger anschaulich ausfallen, als beim Calciumhypochlorit, zeigen sie doch, daß das Calciumchlorid an der Ausscheidung des Chlors unzweifelhaft teilnimmt, und das Gemisch folglich mit der Kohlensäure die gleiche Reaktion, wie der Chlorkalk, gibt, d. h. die freie unterchlorige Säure mit dem Calciumchlorid Chlor abscheidet und die Kohlensäure zum Neutralisieren des dabei freiwerdenden Calciumhydroxyds dient.

Über die Bedeutung des Wassers bei der Ausscheidung von Chlor aus Metallchloriden und Salzen der unterchlorigen Säure.

In dieser und in der vorhergehenden Mitteilung habe ich mehrfach angedeutet, daß die Chlorausscheidung in diesem Falle nur in Gegenwart von freier unterchloriger Säure stattfindet, welche durch Hydrolyse aus ihren Salzen abgeschieden wird, denn in allen Versuchen mußte zu diesem Zwecke wäßriges Calciumchlorid angewandt und die trockenen Gemische

zuweilen mit Wasser angefeuchtet werden. Abgesehen davon, war es nun wünschenswert, die Wirkung des Wassers ausführlicher zu untersuchen, und zu beweisen, daß die betreffende Reaktion nicht zwischen den festen und trockenen Substanzen vor sich geht, sondern in Lösungen, welche an den Berührungstellen derselben beim Erwärmen entstehen. Wenn es in der Tat so ist, werden die Gleichgewichtsbedingungen sehr kompliziert, da außer den rein chemischen Wirkungen auch das mechanische Verhalten der Gemische, Grobheit des Kornes, mehr oder weniger inniges Vermengen der Bestandteile usw., die Grenze der erforderlichen Reaktion:

bestimmen werden

Einige Anhaltspunkte über die Ausscheidung von Chlor gibt schon das Verhalten beim Erwärmen von reinem Chlorkalk, ohne irgend welche Zusätze. Lunge und Schäppi¹⁾ fanden, daß aus einem im Laboratorium bereiteten Chlorkalk, mit einem Gehalt von 42,70 % bleichenden Chlors oder 21,35 % HClO beim Erwärmen auf 100°—105° in einem Strom trockener Luft während 6 Stunden 14,94 % Chlor ausgeschieden wurden und im Rückstand nur 1,35 % bleichenden Chlors und 0,68 % Chlor als HClO₃ enthalten war, denn aus dem übrigen Hypochlorit hatte sich, unter Sauerstoffabscheidung, Calciumchlorid gebildet. Weiter zeigten sie, daß beim Erwärmen auf 150° käuflicher Chlorkalk bis 14,21 % Wasser verliert.

Zu den Versuchen der Chlorausscheidung benutzte ich weite Reagenscylinder, die mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen verschlossen waren. Durch das eine Rohr wurde ein Strom kohlensäurefreier, ungetrockneter Luft aus einem Gasometer geleitet, das andere Rohr war mit Flaschen mit Kaliumjodidlösung, zur Absorption des ausgeschiedenen Chlors, verbunden. Der Reagenscylinder stand in einem Wasserbade mit konstanter Temperatur. Beim Erhitzen über freiem Feuer wurde der Chlorkalk in einem weiten Glasrohr in dünner Schicht ausgebreitet, in derselben Weise Luft zugeleitet und das Rohr unmittelbar mit der Gaslampe erhitzt. Es wurden für jeden Versuch 1—2 g Chlorkalk abgewogen und darnach die

¹⁾ Dingl. pol. Journ. a. a. O.

Menge des ausgeschiedenen Chlors und die Zusammensetzung des Rückstandes berechnet.

Da ich zu meinen Versuchen käuflichen Chlorkalk, mit einem Gehalt von 34—37 % bleichenden Chlors benutzte, so war auch die Menge des ausgeschiedenen Chlors geringer, als in den Versuchen von Lunge und Schäppi. Aus einer Reihe von Versuchen mögen folgende Zahlen angeführt sein.

Ein Chlorkalk mit einem Gehalt von 33,41 % bleichenden Chlors oder 16,71 % HClO (I) gab bei 100° gegen 2½ % Chlor, ein Chlorkalk mit 34,73 % bleichenden Chlors (II) gab unter denselben Bedingungen gegen 5½ % Chlor, ein Chlorkalk mit 37,11 % bleichenden Chlors (III) gab gegen 8 % (7,93 %) Chlor. Beim Erhitzen über freiem Feuer war die Chlorausbeute entsprechend größer, — im ersten Falle (I) 6—7 %, im zweiten (II) 7—8 % Chlor. Ein Wasserzusatz zum Chlorkalk vergrößert die Menge des ausgeschiedenen Chlors. Der Chlorkalk (I), mittels eines Pulverisators mit Wasser befeuchtet, gab bei 100° gegen 4½ % Chlor, statt der ursprünglichen 2½ %. Der Chlorkalk (III), mit Wasser derart befeuchtet, daß die Menge desselben etwa 25 % betrug, schied über freiem Feuer in zwei Versuchen 10,07 % und 11,13 % Chlor aus, von den in ihm enthaltenen 37,11 % bleichenden Chlors (zur Bestimmung der zugesetzten Wassermenge wurde Chlorkalk im Mörser mit Wasser zerrieben, mehrere Tage lang in Stöpselgläsern stehen gelassen, von neuem zerrieben und nach der Chlorbestimmung die Menge des zugesetzten Wassers berechnet).

In allen Versuchen sinterte der Chlorkalk schließlich zu einer mehr oder weniger festen Masse, auch bei 100° zusammen, an den Gefäßwandungen konnte ein Anflug von Wasser bemerkt werden, und das ausgeschiedene Chlor enthielt Spuren (gewöhnlich einige Hundertstel Prozente) von unterchloriger Säure, — denn nach der Entfärbung der Kaliumjodidlösung mit Natriumthiosulfat färbte sich dieselbe beim Ansäuern wieder blau, und zur nochmaligen Entfärbung mußten wieder mehrere Tropfen Natriumthiosulfatlösung zugesetzt werden. Zur quantitativen Bestimmung der unterchlorigen Säure kann diese Reaktion natürlich nicht benutzt werden, Spuren dieser Säure lassen sich dabei aber immer konstatieren; auf die Chlorbestimmung wirkt eine so geringe Menge HClO auch nicht störend ein, da in meinen Versuchen sogar mehrere Zehntel Prozente keine große Bedeutung haben.

Das Zusammensintern der Masse, der Wasseranflug, das erforderliche Erwärmen des Chlorkalks, und endlich die An-

wesenheit von unterchloriger Säure in dem ausgeschiedenen Chlor zeigen schon deutlich an, daß die Reaktion in Lösungen vor sich geht; noch mehr wird es dadurch bewiesen, daß die Chlorausscheidung, nachdem sie nach einiger Zeit ($1\frac{1}{2}$ —2 Stdn.) bei 100° beinahe aufhört, beim Anfeuchten des Rückstandes wieder lebhafter wird. Ebenso wird die bei 100° beinahe beendigte Chlorausscheidung durch Erhitzen über freiem Feuer wieder intensiver. So z. B. gab der Chlorkalk (II) in einem der Versuche bei 100° 5,81 % Chlor, nach dem Befeuchten mit einigen Tropfen Wasser und Erhitzen wieder auf 100° noch 1,27 % Chlor und bei weiterem Erwärmen über freiem Feuer nochmals 1,37 % Chlor, — im ganzen 8,45 %, während ohne Befeuchten er nicht über 7,12 % Chlor ausschied. Bei Temperaturen unter 50° — 60° ist die Chlorentwicklung nur eine sehr schwache.

Was nun die Frage betrifft, weshalb die Chlorausscheidung aus dem Chlorkalk nach einiger Zeit aufhört, so hängt dieses zum Teil davon ab, daß infolge der stattfindenden Wasserausscheidung die Masse mit der Zeit zu trocken wird, hauptsächlich aber infolge der Nebenreaktionen, durch welche das übrige Hypochlorit zersetzt wird, — durch Bildung von Calciumchlorat und hauptsächlich durch Zersetzung des Hypochlorits unter Sauerstoffausscheidung und Bildung von Calciumchlorid. Die Gegenwart von Sauerstoff in den Gasen ist von Lunge und Schächpi konstatiert worden, sowie auch die Bildung von Chlorat und überschüssigem Chlorid. Auch in meinen Versuchen enthielten die Rückstände nur höchst geringe Mengen bleichenden Chlors.

Da die Chlorausscheidung aus dem Chlorkalk mit einer Wasserausscheidung verbunden ist, so werden bei niedrigeren Temperaturen in einem Luftstrom nur höchst geringe Mengen Chlor ausgeschieden, und das übrige bleichende Chlor bleibt im Rückstand beinahe unverändert zurück. In den Versuchen von Lunge und Schächpi¹⁾ verlor ein Chlorkalk mit einem Gehalt von 43,09 % bleichenden Chlors bei 38° — 42° in 44 Stunden im ganzen 4,73 % Chlor, während der Rückstand noch 34,78 % bleichenden Chlors enthielt. Meine Versuche mit schwächerem, käuflichem Chlorkalk gaben entsprechend kleinere Zahlen.

¹⁾ Dingl. pol. Journ. a. a. O.

Mit Bleichlithion, d. h. dem Produkt der Einwirkung von Chlor auf Lithiumhydroxyd, hatte Lunge keine entsprechenden Versuche gemacht; auch war, nach seinem Verhalten zu Kohlensäure zu urteilen, eine merklich $\sim$ Chlorausscheidung beim Erwärmen in einem Luftstrom nicht zu erwarten. Mit Bleichlithion habe ich auch keine Versuche angestellt, bereitete aber ein künstliches Gemisch von Lithiumhypochlorit mit wäßrigem Lithiumchlorid (mit 1 Mol. Kristallwasser), welches, neben 13,76 % Chlor als HClO , 19,29 % Chlor als Lithiumchlorid enthielt, und erhitze dasselbe bei verschiedenen Temperaturen in einem Luftstrome. Wie auch zu erwarten, wurden dabei nur Spuren von Chlor ausgeschieden. Näher habe ich diese Reaktion nicht untersucht, da die weiter unten beschriebenen Reaktionen mit Calciumchlorid befriedigende Resultate ergaben.

Wenn die Chlorausscheidung aus Chlorkalk oder aus Gemischen von Hypochloriten mit Metallchloriden in der That dadurch bewirkt wird, daß an den Berührungsstellen der einzelnen Partikeln Lösungen entstehen, muß man zur Beförderung der Chlorausscheidung aus den Hypochloriten einen Überschuß an Metallchloriden anwenden — um die Lösungen konzentrierter zu machen und die Berührungsflächen zu vergrößern — und außerdem solche Metallchloride wählen, welche Kristallwasser enthalten und dasselbe bei gewissen Temperaturen unter Schmelzen in ihrem Kristallwasser ausscheiden. Da es sich in meiner Untersuchung nicht um Aufstellung von Gleichgewichtsbedingungen handelte, sondern nur um qualitative Aufklärung von Reaktionen, konnte man den Wassergehalt der Hypochlorite, gegenüber dem bedeutenden Überschuß an Metallchloriden, unberücksichtigt lassen, umsomehr, da von den ersteren sehr wenig bekannt ist.¹⁾

Von den Metallchloriden, welche, im Überschusse angewandt, die Chlorausscheidung bewirken oder fördern mußten,

¹⁾ Das von Kingzett (Chem. News **31**, 113 u. **32**, 21) als Calciumhypochlorit bezeichnete Salz erwies sich nach Winteler (Z. f. anorg. Chem. **33**, 162) als basisches Calciumchlorid; das Natriumhypochlorit $\text{NaClO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist nach Muspratt und Smith (Chem. Centralbl. 1899, I, 405 u. 1061) äußerst leicht zersetzlich, während die von mir bereiteten Gemische von Hypochloriten und Hydroxyden, mit geringerem Wassergehalt, ziemlich beständig sind (s. weiter unten).

wählte ich das Calciumchlorid, da man einerseits seine Anwesenheit im Chlorkalk vermuten konnte, andererseits aber dasselbe mehrere Verbindungen mit Kristallwasser bildet, welche bei verschiedenen Temperaturen in Hydrate mit geringerem Wassergehalt und gesättigte Lösungen zerfallen.

Zur Bereitung von Calciumchlorid mit bestimmtem Wassergehalt wurde kristallisiertes Calciumchlorid bis zur erforderlichen Gewichtsabnahme gegläht, nach dem Erkalten sorgfältig zerrieben und der Chlorgehalt und die Alkalität bestimmt. Da von letzterer nur Spuren in den weniger wasserhaltigen Proben vorhanden waren und die Analyse auch keine fremden Beimengungen zeigte, konnte man auf diese Weise den mittleren Wassergehalt berechnen. Freilich erhielt ich dabei keine einheitlichen Substanzen, sondern Gemische verschiedener, zum großen Teil zersetzter Hydrate, doch war dieser Umstand kein Hindernis, um über das Auftreten und die Intensität der Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen zu urteilen.

Bei den Versuchen wurden genau abgewogene Mengen, 1—2 g, Chlorkalk oder Hypochlorit mit Calciumchlorid von verschiedenem Wassergehalt zerrieben und gemischt. Um mehr oder weniger vergleichbare Resultate zu erzielen, wurde immer so viel Calciumchlorid genommen, daß das Chlor desselben 20 mal mehr betrug, als das Chlor als Hypochlorit in der angewandten Menge Chlorkalk oder Hypochlorit. Das erhaltene Gemisch wurde in ein Reagensrohr mit einem Durchmesser von gegen 2 cm gebracht, in ein Wasserbad von Zimmertemperatur, von 40° oder in ein kochendes Wasserbad gestellt und während des Versuches kohlensäurefreie Luft durchgeleitet. Das Luftzuführungsrohr reichte immer bis zum Boden des Rohres; ohne diese Vorsichtsmaßregel war die Chlorausscheidung immer bedeutend geringer, da zwischen den reagierenden Körpern ein Gleichgewicht zustande kam, welches durch den Luftstrom gestört werden mußte. Die Reaktion dauerte 1 Stunde, worauf die Vorlagen gewechselt wurden und der Versuch noch 15 Minuten weiter geführt, um den Charakter der Reaktion besser beurteilen zu können. Im ganzen also war die Versuchsdauer $1\frac{1}{4}$ Stunde. Darauf wurde das ausgeschiedene Chlor titriert und im Rückstand das Hypochloritchlor und das Chloratchlor bestimmt.

Über freiem Feuer wurden die Gemische in horizontalen Glasröhren erhitzt, ebenfalls unter Durchleiten von Luft, wobei durch spezielle Versuche konstatiert wurde, daß das sich etwa bildende Chlorat mit Chlorcalcium unter diesen Bedingungen nur die geringsten Spuren Chlor ausscheidet. Zu diesem Zwecke wurde in derselben Weise Natriumchlorat, Baryumchlorat und Kaliumchlorat mit Calciumchlorid erhitzt, das ausgeschiedene Chlor bestimmt und dabei weniger als $\frac{1}{100}$ der theoretischen Menge gefunden, was auf meine Versuche umgerechnet, ganz unbestimmbare Mengen Chlor geben würde. Wenn man aber statt Calciumchlorid wasserhaltiges Magnesiumchlorid anwendet, sind die ausgeschiedenen Chlormengen infolge der Bildung von freier Salzsäure aus dem Magnesiumchlorid ganz bedeutend.

Ich muß jedoch bemerken, daß diese Versuche ziemlich stark an Subjektivität leiden. So z. B. kann sich die Chlorausbeute bei wechselnder Luftstromstärke bei den Versuchen im Wasserbade um einige Prozente ändern, oder auch beim Erhitzen über dem Bunsenbrenner, je nachdem, ob man mit dem Erhitzen am vorderen Ende des Gemisches, oder am hinteren anfängt. Infolge dessen suchte ich nach Möglichkeit die Versuche unter denselben Bedingungen, mit denselben Apparaten bei gleicher Luftstromstärke usw. auszuführen, und benutzte in den meisten Fällen die maximal erhaltenen Zahlen. Da übrigens die große Zahl der dabei sich vollziehenden Reaktionen und anwesenden Phasen eine genaue Untersuchung der Gleichgewichtsbedingungen unmöglich macht, und es für meine Zwecke genügend war, bloß das Auftreten oder Nichtauftreten der Reaktionen und ihre Intensität annähernd zu konstatieren, konnte ich mich auch auf eine derartige, nur qualitative Untersuchung der Reaktion beschränken.

In allen, unten angeführten Daten bedeuten die Formeln HCl , HClO und HClO_3 nicht die Mengen dieser Substanzen, sondern nur die Mengen des in Form ihrer Salze in den Gemischen enthaltenen Chlors. Die letzte Zahl ($0 = \dots$) zeigt die Menge des Chlors als Chlormetall, welches sich nach der Reaktion

gebildet hatte, aus der Differenz berechnet.

Die Versuche ergaben folgende Resultate.

$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, reines, käufliches, analysiert. — Chlorkalk von der Zusammensetzung: 35,50 % bleichenden Chlors, entsprechend 17,75 % HClO , 18,82 % HCl und 0,13 % HClO_3 , oder 35,85 % $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, 29,49 % CaCl_2 , 0,38 % $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ und 14,62 % CaO , entsprechend 19,31 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sodann 0,39 % SiO_2 und Fe_2O_3 , 0,45 % MgO und 14,17 % H_2O und CO_2 ; wenn man die geringe Menge Kohlensäure, welche im Chlorkalk vorhanden sein kann, nicht beachtet und das Wasser in Verbindung mit Calciumchlorid annimmt, erhält man für den letzteren die Formel $\text{CaCl}_2 \cdot 2,96 \text{H}_2\text{O}$, oder beinahe 3 Mol. Kristallwasser. In den anderen Versuchsreihen wurden die fremden Beimengungen im Chlorkalk nicht bestimmt, da man keine großen Differenzen, bei Bezug des Chlorkalks aus derselben Quelle, erwarten konnte.

1. Zimmertemperatur. Versuchsdauer 1 Stunde.
Ausgeschieden Chlor: 0,06 %.
Rückstand: 17,43 % HClO . Reaktion beinahe nicht vorhanden.
2. 40°; das Luftzuleitungsrohr reicht nur bis zur Oberfläche des geschmolzenen Gemisches. Versuchsdauer 1 Stunde.
Ausgeschieden Chlor: 0,42 %.
Rückstand: 17,32 % HClO . Reaktion beinahe nicht vorhanden.
3. 100°; das Luftzuleitungsrohr reicht nur bis zur Oberfläche des geschmolzenen Gemisches. Versuchsdauer $1\frac{1}{4}$ Stunde.
Ausgeschieden Chlor: 2,43 %.
Rückstand: 4,08 % HClO , 2,91 % HClO_3 ; 0 = 3,72 %.
4. 40°; das Luftzuführungsrohr reicht bis auf den Boden des Gefäßes. Versuchsdauer $1\frac{1}{4}$ Stunde.
Ausgeschieden Chlor: 1,12 %.
Rückstand: 16,46 % HClO , 0,17 % HClO_3 ; 0 = 0,18 %.
5. 100°; das Luftzuführungsrohr in der Flüssigkeit. Versuchsdauer $1\frac{1}{4}$ Stunde.
Ausgeschieden Chlor: 15,26 %.
Rückstand: 0,58 % HClO , 2,19 % HClO_3 ; 0 = 2,97 %.
6. Über freiem Feuer. Versuchsdauer $1\frac{1}{4}$ Stunde.
Ausgeschieden Chlor: 29,43 %.
Rückstand: Spuren HClO , 0,39 % HClO_3 ; 0 = 1,86 %.

In den Versuchen 2—6 wurden mit dem Chlor auch Spuren unterchloriger Säure (mehrere Hundertstel Prozent) ausgeschieden. Bei 40° haben wir in dem flüssigen Medium augenscheinlich einen Gleichgewichtszustand, ebenso bei 100°, aber in letzterem Falle nehmen Nebenreaktionen so sehr überhand, daß durch längeres Erhitzen eine einigermaßen größere Chlorausbeute unmöglich zu erzielen ist. Im Versuch 6, infolge einer raschen Wasserausscheidung, sind diese Nebenreaktionen geschwächt und die Chlorausbeute erreicht 29,43 %, statt der theoretischen 35,50 %.

$\text{CaCl}_2 \cdot 2,9 \text{H}_2\text{O}$ (= 31,89 % Wassergehalt). Chlorkalk von der Zusammensetzung: 37,11 % bleichendes Chlor, entsprechend 18,56 % HClO , 19,70 % HCl , Spuren HClO_3 . In allen nachfolgenden Versuchen reicht das Luftzuführungsrohr bis zum Boden des Reagensglases.

7. Zimmertemperatur. Versuchsdauer $1\frac{1}{4}$ Stunde.
Ausgeschieden Chlor: 0,77 %.
Rückstand: 17,32 % HClO . Reaktion beinahe nicht vorhanden.
8. 40°. Versuchsdauer $1\frac{1}{4}$ Stunden.
Ausgeschieden Chlor: 13,98 %.
Rückstand: 10,63 % HClO , 0,26 % HClO_3 ; $0 = 0,16$ %.
9. 40°. Versuchsdauer 4 Stunden.
Ausgeschieden Chlor: 31,23 %.
Rückstand: 0,97 % HClO , 0,69 % HClO_3 ; $0 = 1,63$ %.
10. 100°. Versuchsdauer $1\frac{1}{4}$ Stunden.
Ausgeschieden Chlor: 29,60 %.
Rückstand: 0,73 % HClO , 0,50 % HClO_3 ; $0 = 1,53$ %.
11. Über freiem Feuer.
Ausgeschieden Chlor: 30,74 %.
Rückstand: Spuren HClO .

Nach Versuch 8 zu urteilen, sind bei 40° die Sauerstoffausscheidung, sowie auch die Bildung von Chlorat ziemlich schwach, weshalb man auch erwarten konnte, daß bei längerer Versuchsdauer der größte Teil des bleichenden Chlors ausgeschieden wird. Diese Voraussetzung wurde durch den Versuch 9 bestätigt. In allen Versuchen (8—10) ist die Chlorausscheidung von der Bildung eines Anflugs Wasser auf den Gefäßwänden und einem Zusammenbacken der Masse begleitet. Auch enthält das ausgeschiedene Chlor Spuren von unterchloriger Säure.

$\text{CaCl}_2 \cdot 0,64 \text{H}_2\text{O}$ (= 9,43 % Wassergehalt). Derselbe Chlorkalk, wie in den vorhergehenden Versuchen.

12. 40°. Versuchsdauer $1\frac{1}{4}$ Stunde.
Ausgeschieden Chlor: 0,44 %.
Rückstand: 16,64 % HClO .
13. 100°. Versuchsdauer $1\frac{1}{4}$ Stunde.
Ausgeschieden Chlor: 28,97 %.
Rückstand: 2,18 % HClO .
14. Über freiem Feuer.
Ausgeschieden Chlor: 31,18 %.
Rückstand. Spuren HClO .

Die angeführten 14 Versuche bestätigen also die Voraussetzung, daß die Chlorausscheidung auf Kosten der sich durch Hydrolyse bildenden unterchlorigen Säure und einer Calciumchloridlösung stattfindet. Die Versuche mit kristallisiertem Calciumchlorid $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei 40° und 100° sind dabei ohne Bedeutung, weil die Reaktion sich in einem flüssigen Medium vollzieht, und die Verdrängung des Chlors aus der

Flüssigkeit äußerst langsam vor sich geht. Aber in allen Fällen, bei Calciumchlorid mit verschiedenem Wassergehalt, findet eine Chlorausscheidung bei gewöhnlicher Temperatur beinahe gar nicht statt und erreicht einen merklichen Betrag erst bei Temperaturen, bei welchen ein Zerfall der Calciumchloride beginnt, für $\text{CaCl}_2 \cdot 2,9 \text{ H}_2\text{O}$ wird die Reaktion erst bei 40° energisch, für $\text{CaCl}_2 \cdot 0,64 \text{ H}_2\text{O}$ ist dieselbe auch bei 40° noch sehr schwach und wird bei 100° energisch.

Calciumchlorid bildet bekanntlich vier Verbindungen mit Kristallwasser: ¹⁾ $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, schmilzt bei $30,2^\circ$, $\alpha\text{-CaCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$, zersetzt sich bei $45,3^\circ$ in $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ und eine gesättigte Lösung, $\beta\text{-CaCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ zerfällt in derselben Weise bei $38,4^\circ$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, zerfällt bei 175° in $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Lösung und endlich $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zersetzt sich bei 260° . Obgleich nun in meinen Versuchen die Wirkung des Calciumchlorids bei niedrigeren, als die angeführten Temperaturen beginnt, — z. B. $\text{CaCl}_2 \cdot 0,64 \text{ H}_2\text{O}$ schon bei 100° eine Wirkung ausübt, so kann man doch in allen Fällen konstatieren, daß eine Verminderung des Wassergehaltes eine Erhöhung der Temperatur, bei welcher die Chlorausscheidung energisch wird, zur Folge hat. Die Abweichungen in den Temperaturen lassen sich durch verschiedene Umstände erklären, — z. B. durch oberflächliche Anziehung von Wasser aus der Luft beim Zerreiben der Gemische, durch Wasserausscheidung aus dem Chlorkalk, durch das Vorhandensein geringer Mengen höherer Hydrate in dem Calciumchlorid usw. Eine analoge Erscheinung beobachtete auch Winteler²⁾ bei der Einwirkung von Chlor auf Calciumhydroxyd, wie oben schon erwähnt wurde, infolge des Vorhandenseins von überschüssigem Wasser in einzelnen Partikeln von unvollkommen gelöschtem Kalk. Übrigens sind diese Abweichungen von den normalen Temperaturen für das von mir vorgeschlagene Reaktionsschema ohne große Bedeutung, da es mir, wie erwähnt, daran gelegen war, die Chlorausscheidung nur qualitativ, ohne Bestimmung von Temperaturgrenzen und Massenwirkung, zu erklären.

Gemische von Hypochloriten mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2,2 \text{ H}_2\text{O}$ (= 26,31 % Wassergehalt). Um deutlicher zu zeigen, daß die

¹⁾ Bakhuis-Roozeboom, Z. phys. Chem. 4, 31.

²⁾ Z. anorg. Ch. a. a. O.

Chlorausscheidung durch gegenseitige Einwirkung von Hypochloriten und Metallchloriden bewirkt wird, habe ich dieselbe Reaktion mit Gemischen von Salzen der unterchlorigen Säure mit Calcium und dem einwertigen Lithium wiederholt, und da die Bedeutung des Calciumchlorides von verschiedenem Wassergehalt schon in den vorhergehenden Versuchen genügend aufgeklärt war, beschränkte ich mich auf Calciumchlorid von der Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ und die Temperatur von 100° .

Das Calciumhypochlorit gab 44,10% bleichendes Chlor, entsprechend 22,05% Chlor als HClO , und enthielt außerdem 7,44% Chlor als HCl und 3,28% als HClO_3 . Im Gemisch mit Calciumchlorid von der erwähnten Zusammensetzung gab es bei 100° in einem Versuch 40,85% Chlor, im Rückstande 0,36% HClO , in einem anderen Versuch 40,38% Chlor, im Rückstande 0,91% HClO , während das angewandte Salz im ganzen $22,05 + 7,44 = 29,49\%$ Chlor als HClO und HCl enthielt. Das übrige ausgeschiedene Chlor mußte aus dem beigefügten Calciumchlorid stammen.

Das Lithiumhypochlorit gab 30,46% bleichendes Chlor, entsprechend 15,23% HClO , enthielt außerdem 2,03% HCl und 3,05% HClO_3 , und gab, mit Calciumchlorid gemischt, bei 100° im ersten Versuch 26,32% Chlor, im Rückstande 0,28% HClO , im zweiten Versuch 26,17% Chlor, im Rückstande 0,43% HClO , während das Salz selbst nur $15,23 + 2,03 = 17,26\%$ Chlor als HClO und HCl enthielt.

Es muß bemerkt werden, daß das Calciumchlorid in dieser Reaktion durch andere Chloride nicht ersetzt werden kann, was mit den speziellen Eigenschaften der Hydrate des Calciumchlorids in Zusammenhang ist. Selbst sein nächstes Analogon, wäßriges Strontiumchlorid, fördert nur in höchst geringem Maße die Chlorausscheidung aus Chlorkalk. Dasselbe gilt auch von Lithiumchlorid, weshalb ich auch die bezüglichlichen Versuche nicht beschreibe. Was andere mehrwertige kristallwasserhaltige Metallchloride betrifft, so spalten sie meistens beim Erhitzen Chlorwasserstoff ab und die Reaktion nimmt infolge dessen eine ganz andere Richtung.

Wirkung von Chlormonoxyd auf Calciumchlorid und Lithiumchlorid. Die Wirkung von Chlormonoxyd auf basisches Calciumchlorid, oder richtiger auf ein Gemisch von Calciumchlorid mit Calciumhydroxyd wurde zuerst von Kraut¹⁾ untersucht, zur Bestätigung seiner Ansicht, daß der Chlorkalk das Reaktionsprodukt von 4 Atomen Chlor auf 3 Mol. Calcium-

¹⁾ Ann. Chem. 214, 354.

hydroxyd sei, unter Bildung von 1 Mol. Calciumhypochlorit und 1 Mol. Calciumchlorid, wobei das dritte Mol. Calciumhydroxyd mit einem der beiden ersten Moleküle verbunden sein muß, das Calciumhypochlorit und Calciumchlorid aber unter einander nicht verbunden sind.¹⁾ Lunge und Naef²⁾ haben diese Reaktion näher untersucht und gezeigt, daß reines neutrales, wäßriges Calciumchlorid (der Wassergehalt wurde nicht bestimmt) von Chlormonoxyd zum Teil in Chlorkalk $\text{Cl}-\text{Ca}-\text{OCl}$ verwandelt wird. Die von ihnen erhaltenen Produkte enthielten auf 100 T. CaO in verschiedenen Versuchen zwischen 18,16 T. und 2,53 T. Chlor als Hypochlorit oder die doppelten Mengen bleichendes Chlor. Der Säuregehalt in den Produkten entsprach vollkommen dem Calciumgehalt, sodaß die Reaktion derselben neutral sein mußte. Diese Umwandlung von Calciumchlorid in Chlorkalk erklärten Lunge und Naef durch die Reaktionen:

oder nach der allgemeinen Gleichung:

Die Bildung von freiem Chlor wurde mittels der Gasanalyse konstatiert. Die Bildung von Calciumhypochlorit wird von ihnen nicht zugelassen, trotzdem in allen Fällen des Verdrängens von Chlor mittels Kohlensäure, wie aus diesen Produkten, so auch aus Chlorkalk, das entweichende Chlor nach ihren Versuchen bis 3 % unterchlorige Säure enthält.

Da unterchlorige Säure mit Metallchloriden, unter Bildung von Metallhydroxyd, Chlor entwickelt, konnte man auch in diesem Falle voraussetzen, daß aus Chlormonoxyd zunächst mit dem Kristallwasser des Calciumchlorides unterchlorige Säure entsteht, welche mit dem Calciumchlorid unter Chlorentwicklung Calciumhydroxyd bildet, und letzteres zum Teil von der überschüssigen unterchlorigen Säure neutralisiert wird, zum Teil mit dem sich entwickelnden Chlor Bleichkalk bildet. Die Reaktion müßte also nach den folgenden Gleichungen:

¹⁾ Ann. Chem. 221, 124.

²⁾ Daselbst 219, 133.

vor sich gehen. Als Nebenprodukt konnte auch Calciumchlorat gebildet werden.

Um dieses Reaktionsschema zu beweisen, mußte man die Bildung von Calciumhydroxyd als Zwischenprodukt konstatieren und zu diesem Zwecke die Reaktionsprodukte, ohne die Reaktion zu Ende zu führen, untersuchen. Außerdem müßte auch die Reaktion bei wasserfreien Substanzen nicht eintreten.

Zu diesem Zwecke bearbeitete ich je 10 g Calciumchlorid und Lithiumchlorid mit verschiedenem Kristallwassergehalt in dünner Schicht, in einem Glasrohr, bei Zimmertemperatur mit Chlormonoxyd während $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden. Das Reaktionsprodukt wurde in 1000 ccm Wasser gelöst und von der stark trüben (beim Calciumchlorid) Flüssigkeit, nach jedesmaligem Umschütteln, je 50 ccm zu den einzelnen Bestimmungen genommen. Es wurde der Gehalt an unterchloriger Säure und der Gesamtgehalt von Chlor als HClO und HCl bestimmt, daraus der Gehalt des Chlors als HCl berechnet, und außerdem der Gehalt von Chlor als Chlorat und der Gesamtgehalt an Calcium bestimmt.

1. $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (= 39,54 % Wassergehalt). Die Reaktion ist von Wärmeentwicklung begleitet, das Reaktionsprodukt — eine halbflüssige, nach dem Erkalten zusammengebackene Masse. 50 ccm der auf 1000 ccm verdünnten Lösung des Reaktionsproduktes enthielten:

Chlor als HClO	0,0351 g
Chlor als HCl	0,0946 g
Chlor als HClO_3	0,0273 g
Gesamtcalciumgehalt	0,1103 g.

Gesamtchlor folglich 0,1570 g, entsprechend 0,0888 g Calcium; das übrige Calcium, $0,1103 - 0,0888 = 0,0215$ g, ist im Produkt als Calciumhydroxyd vorhanden. — In Prozenten beträgt der Gehalt an Hypochloritchlor etwa 7,0 %. Beim Einleiten von Kohlensäure in die vom Niederschlag abgegossene klare Flüssigkeit entsteht ein Niederschlag von Calciumcarbonat.

2. $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (= 24,41 % Wassergehalt). Die Versuchsbedingungen dieselben. 50 ccm der Flüssigkeit enthielten:

Chlor als HClO	0,0537 g
Chlor als HCl	0,1102 g
Chlor als HClO_3	0,0293 g
Gesamtcalciumgehalt	0,1375 g.

Gesamtchlor folglich 0,1932 g, entsprechend 0,1093 g Calcium; das übrige Calcium, $0,1375 - 0,1093 = 0,0282$ g, ist im Produkt als Calciumhydroxyd vorhanden. — In Prozenten beträgt der Gehalt an Hypochloritchlor 10,7 %.

3. $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Das Reaktionsprodukt ist eine halbflüssige Masse, und enthält 2,0 % Hypochloritchlor.

4. $\text{CuCl}_2 + 0,59\% \text{H}_2\text{O}$. Um die Bedeutung des Kristallwassers zu untersuchen, wurde geglühtes und darauf gepulvertes Calciumchlorid von der erwähnten Zusammensetzung mit Chlormonoxyd bearbeitet, zu dessen Bereitung mit Schwefelsäure getrocknetes Chlor angewandt wurde. Das Reaktionsprodukt enthielt 3,6 % Chlor als Hypochlorit. Die Reaktion desselben war schwach alkalisch.

5. Dasselbe Calciumchlorid. Das Chlor wurde mit Calciumchlorid, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Das Reaktionsprodukt enthielt 3,0 % Hypochloritchlor.

6. $\text{LiCl} + 29,33\% \text{H}_2\text{O}$ (ungefähr 1 Mol. Wasser). Das halbflüssige Reaktionsprodukt enthielt 5,6 % Hypochloritchlor und hatte eine alkalische Reaktion.

7. $\text{LiCl} + 24,22\% \text{H}_2\text{O}$ (ungefähr $\frac{3}{4}$ Mol. Wasser). Nach der Reaktion war die Masse, dem Ansehen nach, beinahe unverändert, enthielt aber 6,6 % Chlor als Hypochlorit und hatte eine alkalische Reaktion.

8. LiCl , geglüht, mit einem Gehalt von 97,17 % LiCl . Das Chlor wurde mit Schwefelsäure getrocknet. Das Reaktionsprodukt enthielt 0,91 % Chlor als Hypochlorit und über 0,27 % freies LiOH .

9. LiCl , dasselbe. Das Chlor wurde mit Calciumchlorid, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Das Reaktionsprodukt enthielt 0,45 % Hypochloritchlor und hatte eine deutlich alkalische Reaktion.

10. Zum Beweise, daß die Einwirkung von Chlormonoxyd auf Calciumchlorid von einer Chlorentwicklung begleitet ist, wurde folgender Versuch angestellt. Zwischen dem Rohr mit Quecksilberoxyd und dem Rohr, welches Calciumchlorid von der Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 \cdot 2,2 \text{H}_2\text{O}$ (= 26,31 % Wassergehalt) enthielt, war ein T-förmiges Rohr mittels Gipsverschluß eingeschalten; außerdem war das andere Ende des Rohrs mit Calciumchlorid nach unten gebogen. Das untere Ende des T-Rohres und das freie Ende des Rohres mit Calciumchlorid tauchten in Flaschen, welche chlorfreie Natronlauge enthielten. Durch Heben und Senken dieser Flaschen konnte man den Strom von Chlormonoxyd aus dem Rohr mit Quecksilberoxyd entweder direkt in die Natronlauge leiten, oder zuerst über das Calciumchlorid und darauf in Natronlauge. Aus den Bestimmungen des Bleichchlors und des Gesamtchlors in der Natronlauge ließ sich die Zusammensetzung des Gasgemisches berechnen. — Zu Anfang des Versuches war das Verhältnis von Chlormonoxyd und Chlor in dem aus dem Quecksilberoxydrohr austretenden Gasgemisch, nach dem Volum $\text{Cl}_2\text{O} : \text{Cl}_2 = 1 : 0,04$, während des Versuches selbst, nach dem Durchleiten über Calciumchlorid $\text{Cl}_2\text{O} : \text{Cl}_2 = 1 : 1,14$ und zu Ende des Versuches, unmittelbar nach dem Austreten aus dem Quecksilberoxydrohr, wieder $\text{Cl}_2\text{O} : \text{Cl}_2 = 1 : 0,05$, d. h. das beinahe reine Chlormonoxyd verwandelte sich nach der Reaktion mit Calciumchlorid etwa zur Hälfte in freies Chlor. Ähnliche Resultate hatten auch Lunge und Naef erhalten.

11. $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gaben nach der Bearbeitung mit Chlormonoxyd eine zusammengesinterte Masse, welche nur 0,13 % bzw. 0,11 % bleichendes Chlor enthielt, sich aber in Wasser zu einer trüben Flüssigkeit löste, so daß augenscheinlich die Reaktion $\text{MeCl}_2 + \text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{Me}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2$ die Hauptrolle spielt.

Aus den Versuchen 1 und 2 ist die Bildung von Calciumhydroxyd ganz deutlich zu ersehen, so daß man dasselbe als ein Zwischenprodukt der Reaktion wohl annehmen kann. In anderen Versuchen, z. B. Versuch 5, ist die Bildung der freien Base nicht zu konstatieren, im Versuch 4 ist die Reaktion nur schwach alkalisch. Erklären könnte man es dadurch, daß in den Versuchen 1, 2 und 3 die Reaktionsmasse stark zusammenbäckt und das schon gebildete Calciumhydroxyd vor der weiteren Einwirkung von unterchloriger Säure oder von Chlor auf diese Weise geschützt wird. In den Versuchen mit Calciumchlorid mit geringerem Wassergehalt bleibt die Masse porös und die freie Base wird leichter neutralisiert. Lunge und Naef benutzten augenscheinlich ein Calciumchlorid mit geringem Wassergehalt, und außerdem war die Reaktionsdauer eine viel längere ($4\frac{1}{2}$ — $7\frac{1}{2}$ Stunden), weshalb sie auch das Auftreten der freien Base nicht konstatieren konnten.

Was die Bedeutung des Wassers bei dieser Reaktion betrifft, so sind die Versuche mit Calciumchlorid nicht maßgebend, wahrscheinlich aus denselben Gründen, die ich gelegentlich der Chlorausscheidung aus Chlorkalk und Calciumchlorid schon angeführt habe. Eine Aufklärung geben aber die Versuche 6—9 mit Lithiumchlorid, nach welchen die Reaktion nur in Gegenwart und also unter Teilnahme des Kristallwassers vor sich gehen kann. Derartige Erscheinungen werden bekanntlich auch bei anderen kristallwasserhaltigen Salzen beobachtet, welche bei bloßer Berührung, oder besser beim Zerreiben auf einander einwirken. Da nun das Lithiumchlorid weniger hygroskopisch ist und leichter sein Kristallwasser verliert, als das Calciumchlorid, so ist auf geglühtes Lithiumchlorid, wie Versuche 8 und 9 zeigen, das Chlormonoxyd beinahe ohne Einwirkung, wodurch auch die oben vorausgesetzte Beteiligung des Wassers an der Reaktion bestätigt wird. Bei Strontiumchlorid und Baryumchlorid sind die Bedingungen noch weniger günstig, weshalb dieselben mit Chlormonoxyd auch eine bedeutend schwächere Reaktion geben. Daraus folgt auch, daß bei

genügenden Vorsichtsmaßregeln absolut wasserfreies Calciumchlorid mit vollkommen trockenem Chlormonoxyd ebenfalls auf einander nicht einwirken würden, da aber die Versuche mit Lithiumchlorid genügend beweisend sind, habe ich die schwierigen derartigen Versuche mit Calciumchlorid unterlassen.

Versuch einer mechanischen Trennung der Bestandteile des Chlorkalks. Nachdem ich gezeigt habe, daß ein Gemisch von Calciumchlorid mit Calciumhypochlorit dieselben Reaktionen wie Chlorkalk gibt, war es von Interesse, einen Versuch zu machen, den Chlorkalk auch mechanisch in seine Bestandteile zu trennen, um womöglich mehr Einsicht in seine Konstitution zu erhalten. Dieses konnte eventuell durch Abschlämmen geschehen. Zu den Flüssigkeiten, welche nach ihrem spezifischen Gewicht dem Chlorkalk am nächsten stehen, gehören vor allem Methyljodid und Äthyljodid, aber der Chlorkalk wirkt auf dieselben so rasch und energisch ein, daß an ein Arbeiten damit nicht zu denken ist.

Etwas bessere Resultate erhielt ich mit Kohlenstofftetrachlorid. Sogar bei längerem Stehen, während mehrerer Tage im Dunkeln unter Kohlenstofftetrachlorid, gibt schwacher Chlorkalk an letzteren nur Spuren von Chlor ab, — mehrere Bruchteile Milligramm auf 50—100 g Chlorkalk (bei Belichtung wird die Reaktion intensiver), so daß eine chemische gegenseitige Einwirkung in diesem Falle kaum zu befürchten ist. Infolge dessen schüttelte ich 50—100 g Chlorkalk in einer dunklen Stöpselflasche mittels der Schüttelmaschine mit 500 ccm Kohlenstofftetrachlorid während mehrerer Stunden, wobei der Chlorkalk sich zum Teil in ein gröberes, schweres Pulver zusammenballt, zum Teil als ein feineres Pulver kurze Zeit in der Flüssigkeit suspensiert bleibt. Bei rascher Arbeit gelingt es, dieses leichte Pulver mit der Flüssigkeit auf ein Filter zu bringen, und wenn man den Rückstand 4—5 mal mit neuen Mengen Kohlenstofftetrachlorid aufschwemmt und das feine Pulver auf neuen Filtern sammelt, kann man dasselbe beinahe vollständig vom gröberen Teil, der vom Kohlenstofftetrachlorid nicht mehr aufgeschwemmt wird, trennen. Je länger das Schütteln in der Maschine dauerte, desto besser gelingt das nachherige Aufschwemmen. Die auf dem Filter gesammelten Fraktionen wurden nach dem Verdunsten des Kohlenstofftetra-

chlorides analysiert. Das Schütteln dauerte in drei Versuchen 10 Stunden, 7 Stunden und 15 Minuten. Längeres Schütteln bewirkte keine bessere Trennung.

Ursprüngliche Zusammensetzung des Chlorkalks:		Chlor als HClO 16,71 %	Chlor als HCl 18,19 %	Verhältnis v. Chlor als HClO zu Chlor als HCl HClO : HCl = 1 : 1,09	
10 Stunden	1. Fraktion	15,03 „	20,35 „	„	„ = 1 : 1,35
	6. „	18,49 „	16,19 „	„	„ = 1 : 0,88
7 „	1. „	14,93 „	19,10 „	„	„ = 1 : 1,28
	4. „	18,02 „	16,73 „	„	„ = 1 : 0,93
15 Minuten	1. „	14,74 „	18,91 „	„	„ = 1 : 1,28
	5. „	16,89 „	16,49 „	„	„ = 1 : 0,98

Die Fraktionen 6, 4 und 5 stellen das gröbere, unaufschwemmbar Pulver dar. Der Gesamtgehalt des Chlors in den einzelnen Fraktionen, multipliziert durch deren Gewichtsmengen, gibt die Gesamtmenge des Chlors in der angewandten Menge Chlorkalk, so daß kein Chlorverlust vorhanden war und somit auch Nebenreaktionen ausgeschlossen sind. Calciumbestimmungen wurden nicht gemacht, obgleich man auch erwarten konnte, daß die einzelnen Fraktionen bald mehr, bald weniger (freies oder zu basischem Salz gebundenes) Calciumhydroxyd enthalten würden; da sich aber dabei irgend welche Formeln kaum aufstellen ließen und es ganz unbestimmbar war, wie viel in den Fraktionen basisches Hypochlorit oder basisches Chlorid enthalten sein könnten, würden derartige Bestimmungen kaum von Nutzen sein.

Trotz der sehr mangelhaften Trennung der Bestandteile in den angeführten Versuchen, könnte man doch aus denselben den Schluß ziehen, daß der Chlorkalk kein einheitlicher Körper ist und komplizierte Salze von unbestimmter Zusammensetzung enthält, in denen zum Teil Hypochlorite, zum Teil Chloride überwiegend vertreten sind, möglicherweise als basische Salze. Ob die Hauptmasse aus der Verbindung $\text{Cl}-\text{Ca}-\text{OCl}$, welche Lunge annimmt, besteht, läßt sich nicht sagen; vielleicht haben wir im Chlorkalk, unter anderen Verbindungen, die Verbindung mit größerem Molekulargewicht, etwa $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OCl})_2$, oder ein mechanisch schwer trennbares Gemisch dieser beiden Salze mit Ätzkalk, oder auch eine Reihe komplizierter Salze vom Typus $\text{OH}-\text{Ca}-\text{OCl}$ und $\text{OH}-\text{Ca}-\text{Cl}$, — für die Lösung dieser Frage haben wir bis jetzt kein genügendes Versuchs-

material. Wie gesagt, ist der Chlorkalk kein einheitlicher Körper, und obgleich die Verbindung $\text{Cl}-\text{Ca}-\text{OCl}$ nicht ausgeschlossen, vielleicht auch sehr wahrscheinlich ist, so ist doch dieser Typus von Verbindungen in Bleichsalzen nicht obligatorisch; wenn der Chlorkalk auch komplizierte Doppelverbindungen enthält, reagieren dieselben doch in derselben Weise, wie die Gemische der entsprechenden Hypochlorite und Chloride.

Zu ähnlichen Schlüssen gelangt auch Winteler¹⁾ aus theoretischen Gründen, daß nämlich der Chlorkalk bestehen kann aus den Verbindungen: I. $\text{Cl}-\text{Ca}-\text{OH}$ neben $\text{OCl}-\text{Ca}-\text{OH}$ und im Absättigen begriffener freier HOCl und HCl neben einem Überschuß an Hydroxylen und nicht dissoziiertem Kalkhydrat; II. oder: CaCl_2 neben $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ und freier, im Absättigen begriffener HOCl und HCl neben Hydroxylen und nicht dissoziiertem Kalkhydrat (event.); und III. aus Umwandlungsprodukten dieser usw.

Zahlen endlich, welche ebenfalls für derartige Kombinationen der Bestandteile im Chlorkalk sprechen, erhielt, noch vor über 40 Jahren, R. Fresenius.²⁾ Indem er Chlorkalk etwa 10 mal nacheinander mit kleinen Mengen Wasser extrahierte und in den einzelnen Fraktionen unterchlorige Säure und Salzsäure bestimmte, fand er z. B. in der ersten Fraktion das Verhältnis $\text{HClO}:\text{HCl} = 1:4,7416$, in der letzten $\text{HClO}:\text{HCl} = 1:0,2341$, und in der mittleren Fraktion Zahlen, welche zwischen diesen beiden lagen.

Was nun die von mir zugrunde der Untersuchung gelegte Gleichung für die Bildung des Chlorkalks:

betrifft, so scheint es mir, daß dieselbe mit der Annahme von komplizierten neutralen oder basischen Verbindungen im Chlorkalk nicht im Widerspruch steht. Während in wäßrigen Lösungen die Reaktion glatt nach der Gleichung:

verläuft, finden wir beim Chlorkalk verschiedene Komplikationen, wie beim Absorbieren des Chlors, so auch bei dessen Entweichen aus dem Chlorkalk infolge der Zweiwertigkeit des Calciums und des nicht flüssigen Aggregatzustandes, wobei im

¹⁾ Z. f. anorg. Chem. 33, 181.

²⁾ Ann. Chem. 118, 317.

ersten Falle z. B. das eine Hydroxyl im Calciumhydroxyd sich anders absättigen kann, wie das andere, im zweiten Falle der eine Säurerest anders wirken kann, als das andere usw. Auf diese Einzelheiten will ich an dieser Stelle nicht eingehen, da man sich über dieselben aus den mitgeteilten Ergebnissen meiner Untersuchung auch ohnehin leicht orientieren kann, das Prinzip der Umkehrbarkeit der Reaktion zwischen Basen und Chlor darunter aber nicht leidet.

Schlußbemerkung. Trotzdem die Hypochlorite so unbeständig sind, daß sie aus wäßrigen Lösungen nur in höchst zersetzlichen Kristallen und auch dabei nur ausnahmsweise erhalten werden konnten¹⁾, waren die Produkte, die ich aus Chlormonoxyd und Calciumhydroxyd oder Lithiumhydroxyd erhielt, ziemlich beständig, und erinnern in dieser Beziehung an den Chlorkalk. Nach dem Trocknen während mehrerer Tage im Exsikkator über Schwefelsäure konnte ich sie in diesem Zustande monatelang in Stöpselflaschen im Dunkeln aufbewahren, ohne daß sie starke Zersetzung erlitten, wie z. B. die folgenden Analysen zeigen.

		LiOCl			Ca(OCl) ₂	
	Chlor als HClO	HCl	HClO ₂	HClO	HCl	HClO ₂
13. April 1903	19,11	5,05	unbest.	19,84	8,03	3,89 %
13. Nov. 1903	15,74	5,26	2,52	18,66	8,56	4,16 „
20. April 1904	14,91	4,95	2,66	17,77	9,26	4,28 „

Eine derartige Beständigkeit dieser Produkte ließ vermuten, daß bei Abwesenheit von Wasser auch das Quecksilberhypochlorit, auf dessen Zersetzlichkeit bekanntlich die Bereitung der unterchlorigen Säure gegründet ist, längere Zeit bestehen kann. In der Tat gaben mir die Quecksilberrückstände von der Bereitung von Chlormonoxyd durchweg die Reaktion der unterchlorigen Säure, d. h. in eine konzentrierte Kaliumjodidlösung geschüttet, färbten sie Stärkekleister blau; bei dem darauffolgenden Entfärben mit ein paar Tropfen Natriumthiosulfatlösung und Ansäuern mit Salzsäure trat die Blaufärbung wieder auf und erforderte zum nochmaligen Entfärben wieder mehrere Tropfen Natriumthiosulfatlösung. Dieselbe Reaktion gaben die Rückstände auch nach 2—3 wöchent-

¹⁾ NaClO·6H₂O von Muspratt u. Smith, Chem. Centralbl. 1899, I, 405 u. 1061.

lichem Aufbewahren im Exsikkator über Schwefelsäure oder Ätznatronstücken, so daß eine einfache Absorption von Chlormonoxyd schwer anzunehmen ist.

Darauf machte ich verschiedene Versuche über die Einwirkung von feuchtem oder scharf getrocknetem Chlor auf gelbes und rotes, gewöhnliches und scharf geglühtes Quecksilberoxyd, und erhielt in allen Fällen, mehr oder weniger deutlich, dieselben Resultate. In einem der Versuche hielt ich gelbes Quecksilberoxyd mehrere Stunden lang unter flüssigem Chlormonoxyd; nach dem Abdampfen des letzteren und zweiwöchentlichem Trocknen des Produktes über Schwefelsäure und Ätznatron gab es 1,50 % bleichendes Chlor und enthielt folglich gegen 3 % Quecksilberhypochlorit, $\text{Hg}(\text{OCl})_2$.

Inwiefern Spuren von Feuchtigkeit für die Reaktion zwischen Quecksilberoxyd und Chlor fördernd sind, oder ob die Reaktion auch bei absolut trockenen Substanzen vor sich geht, konnte ich bis jetzt nicht entscheiden. Ebenso bleibt die Frage offen, ob das Quecksilberhypochlorit ein Nebenprodukt bei der Darstellung von Chlormonoxyd ist, oder auch vielleicht ein Zwischenprodukt.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung über die Zusammensetzung des Chlorkalks lassen sich folgendermaßen zusammenfassen.

Der Chlorkalk ist das Produkt einer umkehrbaren Reaktion zwischen Chlor und Kalk. Andere Metallhydroxyde geben keine Bleichverbindungen mit einem ebenso hohen Chlorgehalt infolge der abweichenden Eigenschaften der freien Basen und der Metallchloride.

Die umgekehrte Reaktion der Chlorentwicklung aus bleichenden Verbindungen oder aus Gemischen von Hypochloriten und Chloriden findet nur in Gegenwart von Feuchtigkeit statt, in wäßriger Lösung des Metallchlorides und der durch Hydrolyse entstehenden unterchlorigen Säure.

Die Wirkung der Kohlensäure bei der Chlorentwicklung aus Chlorkalk beruht auf dem Freiwerden der unterchlorigen Säure und dem Neutralisieren des sich dabei bildenden freien Calciumhydroxydes.

Ganz dieselben Reaktionen geben Gemische von Calciumhypochlorit oder Lithiumhypochlorit mit Calciumchlorid.

Von den Metallchloriden ist zu diesen Reaktionen das Calciumchlorid am meisten geeignet, infolge der besonderen Eigenschaften seiner Verbindungen mit Kristallwasser.

Der Chlorkalk enthält komplizierte Verbindungen von Calciumhypochlorit und Calciumchlorid. Das Vorhandensein der Verbindung $\text{Cl}-\text{Ca}-\text{OCl}$ ist nicht bewiesen, aber wahrscheinlich.

Die Einwirkung von Chlormonoxyd auf Lithiumchlorid und Calciumchlorid läßt sich durch die Bildung von unterchloriger Säure auf Kosten des Kristallwassers der Chloride, darauf folgende Bildung von freien Basen, unter Chlorentwicklung, und deren Neutralisation durch unterchlorige Säure oder Chlor erklären. In Abwesenheit von Wasser findet die Reaktion nicht statt.

In Abwesenheit von überschüssiger Feuchtigkeit und in Gemisch mit Basen sind die Hypochlorite ziemlich beständig. In trockenem Zustande wird von Chlor oder Chlormonoxyd mit Quecksilberoxyd ziemlich beständiges Quecksilberhypochlorit gebildet.

St. Petersburg, Technol. Institut, Chem. Laboratorium.

Zur Frage nach der Ersetzbarkeit des Äthoxyls durch Radikale. Eine Synthese von Acetalsäureestern und von homologen Äthoxyakrylsäuren;

von

A. E. Tschitschibabin.

Im „Journ. der Russ. chem. Ges.“ ist soeben eine Abhandlung von S. Reformatzky:¹⁾ „Zur Frage nach der Fähigkeit von Methoxyl- und Äthoxylgruppen zur Ersetzung

¹⁾ J. d. Russ. phys. chem. Ges. **37**, 881 (1905); Ch. Centr. **1906**, I, 336.