Über Calciumoxychlorid.

Von

B. ZAHORSKY.

Calciumoxychlorid, auch basisches Calciumchlorid genannt, existiert in zwei verschiedenen Modifikationen: einer wasserfreien und einer gewässerten. Diese unterscheiden sich nicht nur durch ihren Wassergehalt, sondern auch durch ihre verschiedene chemische Zusammensetzung, d. h., durch das verschiedene Verhältnis von CaO zu CaCl_2 . Abgesehen von der sehr problematischen, von KRAUT dargestellten, chemischen Verbindung,¹ scheint gewässertes Calciumoxychlorid nur in einem einzigen Verhältnisse von CaO zu CaCl_2 zu existieren; das wasserfreie hingegen scheint in mehreren Verhältnissen vorzukommen. Es sei sogleich hier bemerkt, daß bis jetzt keine praktische Methode zur Darstellung des ganz reinen wasserfreien Calciumoxychlorids existiert; es bleibt immer etwas überschüssiges CaO und CaCl_2 vorhanden, was die Analyse dieses Körpers bedeutend erschwert.

Die Litteratur über das Calciumoxychlorid ist ziemlich reich; viele Chemiker haben sich mit dieser Verbindung beschäftigt, welche eine wichtige Rolle bei einigen chemischen Prozessen der Großindustrie zu spielen scheint.

Gewässertes Calciumoxychlorid.

BUCHHOLTZ war der erste, der bemerkte, daß beim Kochen eines Überschusses von Kalk mit einer konzentrierten Lösung von Chlorcalcium eine krystallinische Verbindung entsteht.² TROMMSDORF³ konstatierte später dasselbe. Obgleich BUCHHOLTZ und TROMMSDORF diesen Körper in einem gut isolierten Zustande kannten, betrachteten sie ihn doch als eine Modifikation des Kalkes und keineswegs als eine Verbindung des letzteren mit Chlorcalcium. Das Verdienst, diesen Körper als eine Verbindung von CaO und CaCl_2 erkannt zu haben, fällt BERTHOLLET zu. In seinem *Essai de Statique Chimique*, 1, 350, beschreibt BERTHOLLET denselben und sagt, er sei eine Verbindung von CaCl_2 mit einem Überschufs von CaO .

¹ *Lieb. Ann.* **213**, 359. ² *Stat. Chim.* **1**, 350.

³ BERTHOLLET, *Stat. Chim.* **1**, 350.

Nach BERTHOLLET beschäftigten sich noch viele Chemiker mit diesem Körper, hauptsächlich, um seine Zusammensetzung zu ermitteln.

ROSE¹ stellte die Formel $3\text{CaO}, \text{CaCl}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$ auf; später jedoch, nach wiederholten Analysen, schrieb er dem Calciumoxychlorid die Formel $2\text{CaO}, \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ zu.

BRESLEY² hat die Formel $3\text{CaO}, \text{CaCl}_2 + 14\text{H}_2\text{O}$ aufgestellt.

PRECHT hielt die Formel $3\text{CaO}, \text{CaCl}_2 + 15\text{H}_2\text{O}$.

DITTE³ und ANDRÉ⁴ schrieben dem Calciumoxychlorid $16\text{H}_2\text{O}$ zu.

GRIMSHAW⁵ betrachtet diesen Körper als $\text{O}_{\text{CaCl}}^{\text{CaOH}} + 7\text{H}_2\text{O}$, oder, wenn man $3\text{CaO}, \text{CaCl}_2$ schreibt, mit $15\text{H}_2\text{O}$.

Alle Chemiker, die sich mit dem Calciumoxychlorid beschäftigten, erhielten es durch Auflösen von Kalk in einer konzentrierten CaCl_2 -Lösung; nachdem man heiß filtriert hat, scheiden sich beim Abkühlen im Filtrate lange Krystalle aus. DITTE⁶ bemerkt, daß schon warme (nicht kochende) CaCl_2 -Lösung, mit Kalk gemischt, Calciumoxychlorid bildet.

Das Calciumoxychlorid entsteht auch in großen Mengen bei der Darstellung von Ammoniak aus Chlorammonium und Kalk; es existiert auch vermutlich in der Lauge, die man bei der Braunsteinregeneration nach WELDON erhält. Mehrere Chemiker behaupten auch, daß bei der Darstellung von Chlorkalk sich Calciumoxychlorid bilde,⁷ was sich jedoch nach den Untersuchungen von LUNGE und SCHÄPPI als unrichtig erwies. Man kann überhaupt sagen, daß da, wo der Kalk konzentrierte, warme CaCl_2 -Lösung antrifft, sich Calciumoxychlorid bildet.

Schon BERTHOLLET hat bemerkt, daß sich das Calciumoxychlorid durch Wasser und Alkohol zersetzt. Später hatte ROSE das Studium der Zersetzbarkeit durch Wasser vorgenommen.⁸ DITTE gelangte beim Studium derselben Frage zu folgenden Resultaten. Das Wasser zersetzt das Calciumoxychlorid, indem es aus diesem CaCl_2 entfernt, und das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als feines Pulver am Boden des Gefäßes bleibt; diese Zersetzung hört jedoch sogleich auf, wenn man bei einer Temperatur von 10° ein Wasser mit 85 g CaCl_2 pro Liter anwendet; es tritt dann nur Auflösung des Salzes, aber keine Zersetzung ein.

¹ Schweigers Journ. 29, 155. ² J. B. [1850], 299.

³ Compt. rend. 91, 576. ⁴ Compt. rend. 92, 1452.

⁵ Chem. News. 30, 280; J. B. [1874], 242. ⁶ Compt. rend. 91, 576.

⁷ ROSE und FRESENIUS, Ann. Chem. Pharm. 118, 317.

⁸ Pogg. Ann. 93, 612.

Alkohol verhält sich dem Wasser ganz analog. Die geringste Menge von CaCl_2 , die im Alkohol enthalten sein muß, soll bei 17° 130 g pro Liter betragen; erst dann tritt die Auflösung von Calciumoxychlorid ohne Zersetzung ein.

POST¹ hat die Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Lösungen von verschiedenen Konzentrationen des CaCl_2 bestimmt; er hat jedoch nicht reine CaCl_2 -Lösungen, sondern Laugen von der Braunsteinregenerierung benutzt. Die Mengen sind in seinen Tabellen durch die spezifischen Gewichte ausgedrückt. Er fand folgende Zahlen:

Temperatur:		20°	60°
In H_2O		0.14	0.12
Lauge von 1.068 spez. Gew.		0.17	0.27
„ „ 1.138 „ „		— 0.04	0.36
		— 0.51	[0.37]
„ „ 1.280 (?)		— 0.23	— 0.93

BOLLEY² hat die Einwirkung des Chlors auf Calciumoxychlorid untersucht; er fand, daß das Calciumoxychlorid unter Verdrängung von Wasser Chlor aufzunehmen vermag. Er hat dadurch nachgewiesen, daß das Calciumoxychlorid keine störende Einwirkung bei der Darstellung von Chlorkalk besitzt, was einige Chemiker behaupteten. BOLLEY hat die Zersetzung von Calciumoxychlorid mit Chlorammonium quantitativ in wässriger Lösung untersucht, und er hat nachgewiesen, daß durch Kochen einer Mischung der beiden Salze das Chlorammonium vollständig unter Ammoniakentwicklung zersetzt wird; es erwiesen sich also die früheren Angaben als irrtümlich, nach welchen in einer Lösung Chlorammonium und Calciumoxychlorid nebeneinander existieren können.

Bei einigen chemischen Prozessen der Großindustrie, wie z. B. bei der Braunsteinregenerierung nach WELDON, scheint das basische Chlorcalcium eine wichtige Rolle zu spielen; dies veranlaßte mich, die Untersuchung des Calciumoxychlorids noch einmal zu unternehmen.

Die Darstellung großer Mengen von Calciumoxychlorid geschah nach der oben erwähnten Methode durch Kochen einer konzentrierten Chlorcalciumlösung mit gelöschtem oder, was noch besser ist, mit ungelöschtem Kalk. Man filtriert heiß und stellt die Flüssigkeit zum Auskristallisieren hin. Will man große Krystalle bekommen, so

¹ *Berl. Ber.* **12**, 1539.

² *Schweiz. Polyt. Journ.* [1859], 54—55.

darf die Temperatur nicht zu niedrig sein; die geeignetste Temperatur ist zwischen 15° und 20° C. Auch muß das Krystallisationsgefäß gut verschlossen sein, da die Krystalle sehr gerne Kohlensäure anziehen. Die bei der erwähnten Temperatur sich bildenden Krystalle von Calciumoxychlorid haben die Form feiner, langer Nadeln, die bei einigen von mir gemessenen Krystallen eine Länge von über 5 cm zeigten. Geschieht die Abkühlung sehr rasch, z. B. durch kaltes Wasser, so scheiden sich ganz kleine Kryställchen aus; in dieser Form benutzte ich das Calciumoxychlorid bei den Analysen. Der Rückstand, welchen man beim Filtrieren der Calciumoxychloridlösung erhält, enthält noch sehr viel des ungelösten Oxychlorids. Nach dem Erkalten wird die ganze Masse steinhart, was man dadurch erklären kann, daß das auskrystallisierte basische Chlorcalcium verkittend auf die Kalkteilchen wirkt. Man könnte bei dieser Darstellungsmethode erwarten, daß die Verunreinigungen des Chlorcalciums, wie z. B. Thonerde, Eisen u. s. w., durch den Kalk niedergeschlagen werden, und die Lösung wie auch das Calciumoxychlorid frei von diesen Beimengungen sein würden; in Wirklichkeit ist dies aber nicht der Fall: in der Chlorcalciumlösung und auch in dem Calciumoxychlorid kann man immer sehr leicht Eisen nachweisen.

Wie ANDRÉ und DITTE¹ in ihren Arbeiten zeigten, kann sich das Calciumoxychlorid bei genügendem Gehalte an Chlorcalcium ohne jede Wärmezufuhr von aussen bilden; auch in diesem Falle hat das Kochen nur den Zweck, das sich bildende Calciumoxychlorid reichlich zu lösen.

Da diese Methode ein schon fertiges Produkt, nämlich CaCl_2 , verlangt, so versuchte ich die Darstellung des Calciumoxychlorids mit der des Calciumchlorids zu vereinigen, was mir auch auf eine sehr einfache Weise gelungen ist, nämlich durch Auflösen von Kalk in konzentrierter Salzsäure; es muß dabei ein Überschufs an Kalk zugegen sein; das sich bildende CaCl_2 tritt sofort mit dem Kalk in Verbindung und bildet das basische Chlorcalcium. Die durch die Neutralisation freiwerdende Wärme genügt, das gebildete Calciumoxychlorid in Lösung zu bringen. Das auskrystallisierte Calciumoxychlorid enthält in diesem Falle etwas weniger Eisen, als bei der vorhin angegebenen Darstellungsweise.

Wie schon gesagt, krystallisiert das Calciumoxychlorid in langen, sehr dünnen Nadeln; diese Krystalle, frisch dargestellt, sind glänzend,

¹ *Compt. rend.* 91, 576.

durchsichtig und stark lichtbrechend; nach einiger Zeit jedoch, wenn sie an der Luft liegen, trüben sie sich allmählich durch Verlust von Wasser und Aufnahme von Kohlensäure und verwandeln sich schliesslich in undurchsichtige, matte Krystalle.

Da die bis jetzt ausgeführten Analysen nicht ganz miteinander übereinstimmen, hauptsächlich was den Wassergehalt anlangt, den verschiedene Chemiker = 14 bis 16 Molekel aq. fanden, so erschien es mir zweckmässig, die Analyse des Calciumoxychlorids noch einmal auszuführen. Um das Calciumoxychlorid vor Verunreinigungen möglichst zu schützen, habe ich es aus fast vollständig reinen Materialien hergestellt. Zur Darstellung des CaCl_2 löste ich Marmor in chemisch reiner Salzsäure auf; das so dargestellte Chlorcalcium kochte ich mit ebenfalls durch Glühen von Marmor erhaltenem Kalk. Das auskrystallisierte Calciumoxychlorid erwies sich als vollständig rein; die üblichen Reagentien zeigten eine vollständige Abwesenheit von Eisen. Um die Krystalle von der Mutterlauge zu befreien, liefs ich sie zuerst einige Minuten auf Thonplatten, dann prefste ich sie zwischen oft gewechseltem Filtrierpapier, und endlich brachte ich sie, in Fließpapier eingehüllt, mehrere Stunden lang unter eine hydraulische Presse. Die auf solche Weise getrockneten Krystalle hatten nichts von ihrem Glanze und ihrer Durchsichtigkeit verloren.

Den Wassergehalt bestimmte ich bei einer Temperatur zwischen 110° und 115°C . Um die Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft zu verhüten, was nach Roses Angaben¹ der Fall sein sollte, habe ich mehrere Bestimmungen im luftleeren Raume, andere aber ohne besondere Vorsicht in einem gewöhnlichen Trockenschranke ausgeführt. Die Resultate waren jedoch in beiden Fällen fast identisch; No. I wurde in einem gewöhnlichen Trockenschranke, No. II in einem luftleeren Raume ausgeführt.

Den Kalk fällte ich als Calciumoxalat, welches ich durch Glühen in CaO überführte und als solches bestimmte. Das im Calciumoxychlorid vorhandene CaO bestimmte ich mittelst $\frac{1}{10}$ normaler Salzsäure. Chlor fällte ich durch AgNO_3 und wog es als AgCl . Volumetrisch war Chlor nicht genau zu bestimmen, da der vorhandene Kalk das Erkennen des Endpunktes der Reaktion sehr erschwerte.

Wasserbestimmung.

I. Angewandte Substanz 0.3964 g

H_2O 0.1946 g

Gehalt an H_2O = 49.09 %.

¹ Pogg. Ann. 93, 612.

II. Angewandte Substanz 0.4348 g
 H_2O 0.2132 g
 Gehalt an H_2O = 49.03 %.

Calciumbestimmung.

I. Angewandte Substanz 0.2767 g
 CaO 0.1134 g
 Gehalt an CaO = 40.98 %, oder an Ca = 29.27 %.

II. Angewandte Substanz 0.4102 g
 CaO 0.1684 g
 Gehalt an CaO = 40.91 %, oder an Ca = 29.22 %.

Chlorbestimmung.

I. Angewandte Substanz 0.5826
 AgCl 0.3084
 Gehalt an Cl = 1,308 %.

II. Angewandte Substanz 0.3998
 AgCl 0.2131
 Gehalt an Cl = 12.18 %.

Bestimmung des CaO (titrimetrisch).

I. 30.90 %
 II. 30.70 %

Zusammenstellung.

I.	II.	Mittel	Theorie
Ca = 29.22	29.27	29.24	29.15
Cl = 13.08	13.18	13.13	12.92
H_2O = 49.09	49.03	49.06	49.19

Diese von mir erhaltenen Zahlen stimmen sehr gut mit der Formel 3CaO , CaCl_2 , $15 \text{H}_2\text{O}$ überein, welche Zusammensetzung auch ROSE¹ und GRIMSHAW² dem Calciumoxychlorid zuschrieben.

Was die Konstitution dieses Salzes anbetrifft, so scheint mir die von GRIMSHAW angegebene Formel, nämlich $\text{O} \begin{matrix} \text{Ca} - \text{OH} \\ \text{Ca} - \text{Cl} \end{matrix} + 7 \text{H}_2\text{O}$, die richtige zu sein. Im Vacuum verliert nämlich das Salz nur einen Teil seines Wassers, ca. 44 %, was einem Gehalt von 14 Molekeln Wasser entspricht; diese 14 Molekel H_2O müssen also anders als das fünfzehnte gebunden sein, welches Verhalten sich mit der von GRIMSHAW aufgestellten Formel sehr gut in Einklang

¹ Schweigg. Journ. 29, 155.

² Chem. News. 30, 280.

bringen läßt. Da man glauben könnte, daß die verschiedenen Resultate der Wasserbestimmungen anderer Chemiker eine Verschiedenheit des Calciumoxychlorids, mit welchem man operierte, als Ursache haben, so liefs ich das Calciumoxychlorid bei verschiedenen Temperaturen, zwischen 0° und 40° C, auskrystallisieren; die ausgeführten Analysen ergaben jedoch immer dieselbe Zusammensetzung; man muß also annehmen, daß bei den oben angegebenen Verhältnissen nur ein einziges Calciumoxychlorid, von der Zusammensetzung $3\frac{1}{2}\text{CaO}$, CaCl_2 , $15\text{H}_2\text{O}$, entsteht.

Ich habe die Löslichkeit des Calciumoxychlorids in verschiedenen Flüssigkeiten, wie z. B. in Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium u. s. w., untersucht; alle diese Lösungen zersetzen jedoch das Calciumoxychlorid unter Abscheidung von Kalk, der als feines Pulver auf den Boden des Gefäßes sinkt. Die einzige Flüssigkeit, welche beim Auflösen des Calciumoxychlorids keinen Niederschlag bildet, ist das Glycerin. Wasserfreies Glycerin löst schon in der Kälte sehr leicht basisches Calciumchlorid auf; durch Kochen trübt sich die Lösung nicht, und es tritt auch keine Kalkausscheidung ein; setzt man zu dieser Lösung ein gleiches Volumen Wasser hinzu, so findet in der Kälte auch keine Kalkausscheidung statt; es genügt aber eine kleine Temperaturerhöhung: 40°—50° C., um die Zersetzung hervorzurufen. Haben die Krystalle eine Zeitlang an der Luft gelegen und etwas Kohlensäure aufgenommen, was schon an ihrem Aussehen leicht zu erkennen ist, da sie matt und undurchsichtig werden, so vermag sogar wasserfreies Glycerin sie nicht vollständig aufzulösen; man findet dann immer auf dem Boden des Gefäßes ein weißes Pulver, das aus CaCO_3 besteht. Diese Eigenschaft des Glycerins, reine Krystalle, die noch keine CO_2 angezogen haben, aufzulösen, ist ein ausgezeichnetes Mittel, die Reinheit des Calciumoxychlorids auf die An- oder Abwesenheit von Kohlensäure zu prüfen. In welcher Form sich das Calciumoxychlorid in der Glycerinlösung befindet, ist schwer zu unterscheiden; es ist ebenso gut möglich, daß es sich ohne Zersetzung in Glycerin auflöst, wie auch, daß hier eine Zersetzung stattfindet, und daß das CaO sich sofort im Glycerin auflöst¹. Aus der Glycerinlösung ist es mir nicht gelungen, das Calciumoxychlorid durch Krystallisation wieder zu gewinnen.

Post hat, wie schon bei der Litteratur angegeben wurde, die Löslichkeit des Kalks in CaCl_2 -Lösungen bestimmt; diese Bestimmungen

¹ *Ann. Chim. Phys.* [5], 27, 20.

wurden aber nur bei zwei Temperaturen (20° und 60° C.) ausgeführt, und der Gehalt an CaCl_2 wurde nur durch das spezifische Gewicht der Lösungen ausgedrückt, was keinen wissenschaftlichen Wert hat und auch für die Praxis nicht zweckmäfsig ist. Ich habe daher eine neue Untersuchung dieser Verhältnisse ausgeführt und die Resultate meiner Beobachtungen in folgender Tabelle zusammengestellt, welche die Gramm CaO angiebt, die bei verschiedenen Temperaturen in 100 ccm reinem Wasser und in 100 ccm einer Chlorcalciumlösung von 5—30% löslich sind. Ich habe dabei die Löslichkeit von CaO in reinem Wasser etwas gröfser als bei früheren Angaben gefunden.

Den Gehalt an CaO habe ich mittelst $\frac{1}{10}$ normaler Salzsäure und Phenolphthalein bestimmt; das CaCl_2 bestimmte ich volumetrisch.

(In den mit * bezeichneten Fällen war eine gewisse Menge von CaCl_2 der Lösung durch Kalk in Form eines Niederschlages von Calciumoxychlorid entzogen worden.)

Temp.	Reines Wasser	CaCl_2 5%	CaCl_2 10%	CaCl_2 15%	CaCl_2 20%	CaCl_2 25%	CaCl_2 30%
20°	0.1374	0.1370	0.1661	0.1993	0.1857*	0.1661*	0.1630*
40°	0.1162	0.1160	0.1419	0.1781	0.2249	0.3020*	0.3684*
60°	0.1026	0.1020	0.1313	0.1706	0.2204	0.2989	0.3664
80°	0.0845	0.0936	0.1328	0.1736	0.2295	0.3261	0.4122
100°	0.0664	0.0906	0.1389	0.1842	0.2325	0.3710	0.4922

Die Löslichkeit von Kalk in der Chlorcalciumlösung beruht auf der Bildung von Calciumoxychlorid, und erst dieses löst sich in der Chlorcalciumlösung. Man sieht leicht aus der Tabelle, daß die Löslichkeit des Kalks in einer bis 10% CaCl_2 enthaltenden Lösung bei gewöhnlicher oder mäfsig erhöhter Temperatur beinahe dieselbe wie in H_2O ist, woraus man schliessen mufs, daß bei einer solchen Konzentration der CaCl_2 -Lösung noch keine Calciumoxychloridbildung stattfindet, was auch mit den von DITTE gefundenen Resultaten übereinstimmt. Bei höheren Temperaturen ist allerdings der Kalk in Chlorcalciumlösungen leichter als im Wasser löslich, und zwar zeigt sich dieser Einfluss um so mehr, je konzentrierter die Chlorcalciumlösungen sind. Sehr bemerkenswert ist bei Ansicht der Tabelle folgender Umstand. Bis zu einer Temperatur von 80° und einer Konzentration bis zu 20% nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab; erst von 80° bis 100° nimmt sie wieder zu. Bei einer Konzentration von 20% und mehr wird der Gehalt an

Chlorcalcium in der Lösung immer kleiner; d. h. der eingeführte Kalk entzieht der Lösung Chlorcalcium zur Bildung des Calciumoxychlorids; da aber die Löslichkeit des Calciumoxychlorids bei angegebener Temperatur weniger beträgt als die Menge des sich bildenden Calciumoxychlorids, so findet man in der abfiltrierten Lösung einen immer kleineren Gehalt an CaCl_2 . Die Bildung eines Überschusses von Calciumoxychlorid ist für ganz konzentrierte Lösungen sehr charakteristisch. Bringt man in eine solche Lösung auf einmal eine große Menge von Kalkpulver, so erstarrt die ganze Masse sofort, und bei einer genügenden Menge von Kalk wird sie steinhart; erwärmt man jedoch die ganze Masse und schüttelt sie stark, so wird sie wieder flüssig. Diese Erscheinung veranlasste mich, bei der Auflösung von Kalk in konzentrierten Lösungen von CaCl_2 sehr vorsichtig zu arbeiten. Man darf nicht auf einmal große Mengen von Kalk in die Chlorcalciumlösung eintragen, sondern man muß jedesmal kleine Portionen hineinbringen und sogleich die Flüssigkeit gut schütteln. Es hat sich auch als zweckmäßig erwiesen, einen Überschuss von Kalk zu vermeiden; man soll nur so viel Kalk eintragen, bis sich ein ganz kleiner Teil desselben nicht mehr auflösen will.

Eine Vergleichung meiner Tabelle mit der von Post ist ziemlich schwer, da, wie ich schon oben erwähnt habe, Post den Gehalt an CaCl_2 nur durch das spezifische Gewicht ausdrückt. Die negativen Werte, welche Post in seinen Tabellen einführt, erklärt er als aus solchen Fällen stammend, wo das CaCl_2 durch CaO der Lösung entzogen wurde; man weiß aber nicht, ob diese Zahlen die Mengen des gelösten Kalkes im übriggebliebenen CaCl_2 bezeichnen, oder sich auf diejenige Menge beziehen, welche, nach der Formel $3 \text{ CaO}, \text{CaCl}_2$, dem entzogenen CaCl_2 entspricht.

Es wurde früher behauptet, daß bei der Ammoniakdarstellung aus Chlorammonium und Kalk das sich bildende Calciumoxychlorid unzersetzt neben NH_4Cl existieren könne. BOLLEY zeigte durch Versuche, daß diese Behauptung unbegründet ist; er bewies nämlich, daß fast alles CaO , welches in dem von ihm angewandten Calciumoxychlorid vorhanden war, mit dem Chlorammonium in Reaktion trat. BOLLEY benutzte bei seinen Versuchen eine Mischung, die aus 1 Tl. Chlorammonium, 2 Tln. basischem Calciumoxychlorid und 2 Tln. Wasser bestand. Diese Zusammensetzung zeigt uns schon, daß das Wasser allein fast alles Calciumoxychlorid zu zersetzen im stande war und den Kalk dadurch freimachen

konnte, welcher alsdann auf NH_4Cl einwirken und NH_3 und CaCl_2 bilden konnte.

Ich habe die Versuche BOLLEYS mit einigen Abänderungen wiederholt; anstatt Wasser habe ich eine Calciumchloridlösung angewandt; auch war ich gezwungen, die Calciumoxychloridmengen viel kleiner zu wählen, da nur ein kleiner Teil der von BOLLEY angewandten Calciumoxychloridmengen sich auflöst, der Rest aber am Boden des Gefäßes liegen bleibt und beim Kochen sich leicht zersetzt. Diese Untersuchungen habe ich folgendermaßen ausgeführt. In einen Kolben mit 150 ccm einer 20prozentigen Chlorcalciumlösung brachte ich 10 ccm einer Chlorammoniumlösung, welche 0,19 g. NH_3 entsprach, und 1 g Calciumoxychlorid. Schon in der Kälte liefs sich ein starker Ammoniakgeruch wahrnehmen, und nach dem Überdestillieren von einem Drittel des Kolbeninhalts in ein, eine abgemessene Menge $\frac{1}{3}$ normaler Salzsäure enthaltendes, Gefäß und dem Zurücktitrieren der Säure, überzeugte ich mich bei mehrmaligen Versuchen, dafs bis 90% des vorhandenen Kalks in Reaktion mit dem Chlorammonium unter Ammoniakentwicklung tritt. Diese Resultate bestätigen BOLLEYS Annahme, dafs das Calciumoxychlorid bei Anwesenheit von NH_4Cl in einer Lösung nicht unzersetzt existieren kann. Übrigens zersetzt sich Calciumoxychlorid schon beim Zusammenreiben mit Salmiak unter starkem Geruche nach Ammoniak.