

Mittheilungen.

86. C. Göpner: Ueber das Wesen des Bleichkalks.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Februar.)

In Jahrg. VI, 1509 dieser Berichte veröffentlichte Schorlemmer eine Abhandlung über die chemische Constitution des Chlorkalks. Da in derselben meine in Dingl. polyt. Journal CCIX, 204 enthaltene Arbeit mehrfach angegriffen worden ist, so sehe ich mich zu folgender Entgegnung veranlasst.

Schorlemmer behauptet, dass chlorige? (soll wohl unterchlorige heissen) Säure aus Chlorkalk mit der grössten Leichtigkeit mittelst der Gay-Lussac'schen Methode dargestellt werden könne. Prof. Roscoe zeige diesen Versuch alljährlich in seinen Vorlesungen, und dessen Practicanten hätten denselben hundertmal wiederholt. Er erhält ein vollkommen farbloses Destillat, welches stärker bleichende Eigenschaften, als frisch bereitetes Chlorwasser besitzt. Diese That-sachen beweisen ihm zur Genüge, dass die Flüssigkeit unterchlorige Säure enthält.

Die Wahl der Mineralsäuren, mit denen man an den Chlorkalk herantreten kann, ist eine beschränkte, da Salzsäure und Salpetersäure absolut nicht zu gebrauchen sind. Denn falls bei der Zerlegung durch Salzsäure unterchlorige Säure auftreten könnte, so würde dieselbe augenblicklich durch die mitanwesende überschüssige Salzsäure in Chlor und Wasser zerfallen. Andererseits bleibt zu bedenken, dass Salpetersäure, ihrer oxydirenden Eigenschaft wegen, sehr leicht im Stande sein wird, das im nascirenden Zustande befindliche Chlor in unterchlorige Säure zu verwandeln.

Von Interesse blieb für mich vorläufig die Schwefelsäure. In Folge meiner früheren und auch in letzterer Zeit wieder angestellten Versuche muss ich jedoch erklären, dass ich durch Destillation des frisch bereiteten trockenen Chlorkalks mit soviel verdünnter oder auch concentrirterer Schwefelsäure, sodass das nach älteren Anschauungen in demselben befindliche unterchlorigsäure Calcium nicht vollständig zersetzt werden konnte, nur Chlor und keine Spur von unterchloriger Säure nachweisen konnte.

Ganz anders verhielt sich ein älteres, der Zersetzung der atmosphärischen Luft preisgegebenes und ein fabrikmässig erzeugtes, feuchtes Präparat. Beide lieferten, auf die vorhin angegebene Weise behandelt neben viel Chlor grössere Mengen von unterchloriger Säure. Das Destillat wurde mittelst der Wolters'schen Methode analysirt.

Ob die Art, wie Schorlemmer unterchlorige Säure nachweist wissenschaftlichen Werth besitzt, möchte ich doch stark in Frag:

ziehen, zumal bei der anerkannten Schwierigkeit, Chlor neben unterchloriger Säure aufzufinden.

Mit meinen Resultaten über die Zersetzung des trockenen Chlorkalks mit Säuren stimmen die in der schönen Abhandlung von Richters und Juncker (Dingl. polyt. Journal CCXI, 31) niedergelegten vollständig überein.

Richters und Juncker fügten der Schwefelsäure noch die von mir nicht in Betracht gezogene Phosphorsäure hinzu.

Dass ich in meiner Arbeit die Wirkung der Salpetersäure nicht erwähnte, mag erklären, wie wenig Gewicht ich auf diese Zersetzung legte.

Eine fernere Stütze für die Formel CaOCl_2 fand ich in der Aufschliessung des Chlorkalks durch die Essigsäure. Die Hälfte des activen Chlors war substituierend für Wasserstoff in die Essigsäure getreten, während nur der vierte Theil gefunden werden durfte, wenn unterchloriges Calcium und Calciumchlorid zu gleichen Molekülen die Constitution des Chlorkalks bedingen.

Entschieden verwahren muss ich mich gegen den Vorwurf Schorlemmer's, als habe ich in den durch fractionirte Auslaugung des Chlorkalks erhaltenen Zahlen eine Berechtigung meiner Formel finden wollen. Denn sowohl im Calciumchlorid, als auch in der Verbindung CaOCl_2 ist das Verhältniss des Calciums zum Chlor wie 1:2. Dieser Versuch bewies mir nur, da ich zu anderen Resultaten als Fresenius und Rose gelangt war, die Unhaltbarkeit der von ihnen aufgestellten Formel.

Odling's Auffassung des Chlorkalks als $\text{Ca} \begin{Bmatrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{Bmatrix}$ war mir wohl bekannt; doch konnte ich dieselbe ursprünglich nicht adoptiren, da seine für dieselben angegebenen Gründe, z. B. Ausziehen des Produkts mit absolutem Alkohol, in der Hauptsache hinfällig waren. Ich bin später selbstständig durch meine eigenen Forschungen zu derselben gelangt, habe aber nie an die mir von Schorlemmer octroyirte „directe Verbindung von Chlor und Kalk, die sich durch Säuren wieder in ihre Bestandtheile zerlegt,“ gedacht.

Wenn Odling sagt, die eine Werthigkeit des Calciums sei durch unterchlorige Säure (ClO?) gesättigt, so ist das wohl nur ein Irrthum; nach dieser Theorie wären ja auch Chlor und Salzsäure identisch.

Die Darstellungsmethoden der unterchlorigen Säure sind mir vollständig bekannt gewesen. Ob sich aber die Reaction bei der Einwirkung von Chlor auf wässriges Calciumcarbonat so vollzieht, wie sie Schorlemmer angiebt, möchte ich doch bezweifeln; viel wahrscheinlicher ist es, dass sich bei der Einwirkung von Cl auf CaOCl_2 chlorig- und chlorsaures Calcium bildet.

Ob die bleichende Verbindung unter dem Einfluss des Wassers in $\text{CaO}_2\text{Cl}_2 + \text{CaCl}_2$ zerfällt, wie Richters und Juncker angeben,

darüber gedenke ich in nächster Zeit zu berichten. Jedenfalls hat aber W. Wolters (J. f. p. Ch. (2) 7, 468) den Nachweis geliefert, dass das durch Einleiten von Cl in verdünnte Kalkmilch erhaltene Produkt der Formel CaOCl_2 entspricht. Durch Schütteln mit Quecksilber erhielt er die dem angewandten Calciumoxyd entsprechende Quecksilberoxydmenge, was die Formel $\text{CaO}_2\text{Cl}_2 + \text{CaCl}_2$ unmöglich erklären kann.

Die Frage über das Wesen des Chlorkalks ist doch wohl keine ganz einfache, wie aus der grossen Anzahl von Arbeiten hervorgeht, die über diesen Körper in früherer und auch wieder in neuester Zeit veröffentlicht worden sind.

Neustadt-Eberswalde, kgl. Laboratorium der Forstacademie, den 1. März 1874.

87. A. Bauer: Zur Kenntniss des Ammoniaksodaprozesses.

(Verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Der Ammoniaksodaprozess, der von Solvay & Co. in Couillet mit Erfolg in die Industrie eingeführt wurde, beruht bekanntlich auf der Bildung von schwerlöslichem Natriumbicarbonat durch die Einwirkung von Ammoniumbicarbonat auf eine wässrige Lösung von Natriumchlorid. Diese Umsetzung geht jedoch, wie schon Schloesing und Rolland¹⁾ gezeigt haben, nicht vollständig vor sich, und es ergibt sich immer ein Verlust, der etwa ein Drittel der angewendeten Kochsalzmenge beträgt. Als Ursache hierfür haben die genannten Forscher den Umstand angegeben, dass das entstehende Natriumbicarbonat nicht ganz unlöslich sei und sich daher nicht vollständig ausscheidet.

Ich glaube, dass hier noch ein anderer, bisher nirgends hervorgehobener Umstand von Belang ist, nämlich die Fähigkeit des Natriumbicarbonates (und Natriumcarbonates), sich mit Salmiak zu Ammoniumbicarbonat und Chlornatrium umzusetzen, worauf ich in einem Berichte über die chemische Grossindustrie auf der Wiener Weltausstellung 1873²⁾ aufmerksam gemacht habe. Dass diese Umsetzung wirklich und zwar unter den verschiedensten Umständen vor sich geht, habe ich an einigen Versuche ersehen, die ich angestellt habe, und die ich in Folgendem mittheilen will, da sie mir für den vorliegenden Fall nicht ganz unwichtig erscheinen.

Natriumbicarbonat wurde in einer Salmiaklösung gelöst und, um alles etwa vorhandene Monocarbonat in Bicarbonat umzuwandeln, ein

¹⁾ Annales de Chimie et de Physique. (IV), XIV, p. 5.

²⁾ Wien, Verlag der K. K. Hof- und Staatsdruckerei. 1874.