

noch nicht einmal so ergiebig waren und im allgemeinen einen geringeren Druck zeigten wie in Wels, nützt man das Gas schon lange und mit Vorteil aus. So ist denn wohl anzunehmen, daß auch in Wels die Gasquellen nicht allzubald versiegen werden.

Als nicht unbedeutenden Faktor für die Rentabilität der zukünftigen Bohrung erachtet Muck auch den Jod- und Bromgehalt des mit dem Gas ausgeschleuderten Wassers. Er stützt sich hierbei auf eine von Ludwig ausgeführte Wasseranalyse, in der in 1000 Teilen 0,0353 g Jod, 0,0984 g Brom und 9,7163 g Chlor gefunden wurden. — Demgegenüber ist zu betonen, daß nach den gemachten Erfahrungen der Gehalt an Jod und Brom je nach dem Ort der Bohrung sehr schwankt.

Auch die in Mucks Gutachten gemachten Angaben, wonach die Reindarstellung der genannten Halogene leicht durchzuführen wäre und das Jod und Brom sich zu einem Preise von 50 Kronen oder 42,5 M. pro Kilo bez. 10 Kronen oder 8,5 M. gewinnen ließe, scheinen mir zweifelhaft. Abgesehen davon, daß die allerdings theoretisch einfache Darstellung, besonders des Jod, in Praxi gar nicht so einfach ist, scheinen mir seine Angaben deshalb anfechtbar zu sein, weil man in Wels nicht mit den Preisen des Verkäufers, sondern mit denen des Produzenten rechnen muß. Soviel mir bekannt ist, stehen die diesjährigen Notierungen ungefähr für Jod auf 20—22 M., für Brom ca. auf 5 M. pro Kilo.

Nun sind die zu Tage tretenden Wassermengen, wie mir scheint, absolut keine so großen, daß daraus eine bedeutende Jod- oder Bromproduktion erzielt werden könnte. Eine Konkurrenz mit den Großproduzenten dürfte daher selbst bei der billigsten Heizung schwer fallen, und wie sehr gerade in diesen Artikeln in den letzten Jahren der Konkurrenzkampf wütete, sehen wir in der interessanten Arbeit Grauers<sup>9)</sup> „Über die Preisbewegungen der Chemikalien seit dem Jahre 1861“<sup>10)</sup>. Wir sehen also, daß wir in Wels bei neuen Bohrungen viele nicht zu vernachlässigende Faktoren zu berücksichtigen haben, wenn wir die Sache vom technischen Standpunkt aus betrachten.

Ich hoffe, daß es mir durch diese Zeilen gelungen ist, der wissenschaftlichen Erforschung des Welser Gases neue verwertbare Hilfsanalysen zur Verfügung zu stellen und die private Unternehmung mehr auf die Aus-

nützung des Gases, als auf die des Wassers oder des vielleicht zu erbohrenden Petroleums hinzuweisen und sie so vor zu optimistischer Anschauung einigermaßen zu schützen.

Göttingen, Chemisches Laboratorium.

### Zur Bildung des Chlorkalks.

(Antwort an Herrn Förster.)

Von F. Winteler.

In dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> findet sich der Abdruck eines von mir im Verein deutscher Chemiker gehaltenen Vortrages, betitelt: „Die Bildung des Chlorkalks unter Zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes“. Eine neuerdings erschienene Arbeit von Förster und Müller „Zur Theorie der Einwirkungen der Halogene auf Alkalien“<sup>2)</sup> behandelt die Bildung von Hypochloriten und Chloraten in mathematischer Form und Förster findet es angebracht, in einer Anmerkung, welche auf meine Arbeit hinweist, beizufügen:

„Merkwürdigerweise werden in der letzten Arbeit manche Tatsachen bezüglich der Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat wie neu gefunden angeführt, obgleich sie längst durch die Versuche von Förster und Yorre klar gestellt waren.“

Ich glaube nicht fehlzugehen in der Ansicht, daß dieses „Merkwürdigerweise“ aussprechen soll, daß ich aus Försters und Yorres Arbeiten bewußterweise „Anleihen“ gemacht habe, und sah mich veranlaßt, genannte Arbeiten auf einen etwaigen von mir ausgeführten Raub hin genau durchzusehen.

Ich muß nun gestehen, Förster hat über das Thema der Hypochlorit- und Chloratbildung bisher nicht wenig geschrieben, und es war eigentlich eine Anmaßung meinerseits, auf diesem Gebiete trotzdem noch Beiträge leisten zu wollen. Um so mehr interessierte es mich zu wissen, welche unberechtigte Priorität ich mir angeeignet hatte, da Förster über mein Delikt keine weiteren Angaben macht.

Die erste von Förster in Gemeinschaft mit Yorre herausgegebene Arbeit findet sich im Journal für praktische Chemie Bd. 59, Seite 53 u. ff. betitelt: „Zur Kenntnis der Beziehungen der unterchlorigsauren Salze zu den chloresäuren Salzen“. Eine weitere Publikation ist in der Zeitschr. f. anorg. Chemie Bd. 23, Seite 158 u. ff. erschienen betitelt: „Zur Kenntnis der Erscheinungen bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen mit Diaphragma“.

<sup>9)</sup> Stuttgart, Enke 1901.

<sup>10)</sup> Die dort angegebenen Preise können hier nicht als Norm gelten, da sie der Preisliste einer Großfirma entnommen sind, die nicht selbst diese Elemente produziert.

<sup>1)</sup> Heft 31, 1902.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie Heft 51, 1902.

Sehen wir zu, was diese Arbeiten für neue Resultate bringen:

Arbeit I. Nach der Einleitung wird die angewendete Analysenmethode besprochen, um Chlorate und Hypochlorite zu bestimmen. Förster will, ähnlich wie es von Wohlwill angegeben wurde, bei Verwendung von Eisensulfat zur Reduktion von Hypochlorit und Chloratgemischen Übelstände gefunden haben. Diese bestehen nach Wohlwill darin, daß bei Verwendung dieser Methode wahrnehmbare Mengen von unterchloriger Säure resp. von Chlor entweichen und so für die Bestimmung verloren gehen sollen. An Stelle der allgemein bekannten und auch verwendeten Eisensulfatmethode nimmt daher Förster nach dem Vorbilde Foghs und Wohlwills die Destillationsmethode mit Salzsäure, wie sie Bunsen für die Bestimmung von Braunstein angegeben hat. Wohlwill hat auf die Fehler dieser Bestimmungsweise hingewiesen; Förster äußert sich aber darüber merkwürdigerweise: „Es mag genügen zu bemerken, daß der Apparat sich ausgezeichnet bewährt hat und daß seine Anwendbarkeit auch zur Analyse hoch konzentrierter Hypochloritlösungen außer Zweifel steht, da diese beim Übergießen mit starker Salzsäure nach besonderen sorgfältigen Versuchen keine Spur von Sauerstoffgas abgeben“. Hätte Förster sich doch konsequenterweise überzeugt, daß die dem aktiven Sauerstoff entsprechende Menge Jod aus Jodkalium freigemacht wird! Es ist dies keineswegs der Fall. Außer Wohlwill hatte doch schon Finkener darauf hingewiesen, späterhin Ditz und Knöpfelmacher in einer eingehenden Arbeit. Zum Überfluß mag erwähnt sein, daß ich selbst mich längere Zeit abmühte, auf diese Weise brauchbare Resultate zu erhalten. Diese fielen aber unter allen Umständen unzufriedenstellend aus, indem sich stets ein zu geringer Gehalt an aktivem Sauerstoff ergibt, und zwar sind die Fehler durchaus nicht konstant. Wird 100 Proz. Natriumchlorat auf diese Weise untersucht, so findet man einen scheinbaren Gehalt von 88—96 Proz.

Der der Eisensulfatmethode gemachte Vorwurf ist übrigens unbegründet. Es lassen sich damit leicht Resultate finden, welche innerhalb der bei jeder Analyse gestatteten Fehler von  $\frac{1}{10}$ — $\frac{2}{10}$  Proz. liegen, wenn man nur die Vorsicht gebraucht, die Hypochlorit-Chloratlösung zur überschüssig abgemessenen sauren Eisensulfatlösung zu geben und vor dem Erhitzen unter Luftabschluß einige Minuten zu warten. Hat man konzentrierte Chloratlösungen, so verdünnt man sie in einem Maßkölbchen und pipettiert einen aliquoten Teil zur Analyse.

Ich habe bei der Kontrolle eines elektrolytischen Chloratbetriebes in größtem Maßstabe, mit Hilfe eines einzigen Laboranten auf diese Weise täglich etwa 50 Analysen von Hypochlorit-Chloratgemischen ausgeführt und stets durchaus zufriedenstellende Resultate erhalten.

Welches sind nun die Resultate, welche Förster mit Hilfe der sehr ungenauen Destillationsmethode erhalten hat?

Er findet, daß sich Hypochlorite in neutraler Lösung beinahe frei von Chlorat herstellen lassen und daß der Gehalt an Chlorat nur 2—4 Proz. betrage!

Förster begeht hier zwei Fehler. Erstens gibt es keine neutralen Hypochlorite und zweitens ist der Gehalt einer ein Minimum von Alkali enthaltenden Hypochloritlösung stets größer, wie er ihn gefunden haben will. Erlaubt sich aber ein Autor mehr zu finden, wie es beispielsweise Bhaduri<sup>3)</sup> tut, so wird ihm von Förster der Vorwurf gemacht, daß die angewandten analytischen Verfahren falsch seien<sup>4)</sup>, trotzdem Bhaduri für die Richtigkeit seiner Methode Belegresultate angibt und anderseits Förster selbst die denkbar ungenaueste Methode anwendet.

In der in Rede stehenden Arbeit von Förster und Yorre wird nun die Zersetzbarkeit „neutraler“ und alkalischer Hypochloritlösungen untersucht, was auch Bhaduri getan hatte und längst vorher Lunge mit seinen Schülern, außerdem eine Reihe noch älterer Autoren. Merkwürdigerweise erwähnt aber Förster die Versuche Bhaduris nicht, sondern erwähnt manche Tatsache bezüglich der Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat wie neu gefunden, obgleich sie längst durch die erwähnten Versuche in genauerer Weise klargestellt waren.

Sodann werden verdünnte wäßrige Auszüge aus käuflichem Chlorkalk auf ihre Beständigkeit bei wechselnden Temperaturen geprüft, ebenso diejenige von Natriumhypochlorit. Die von Lunge und Landolt gemachten Erfahrungen werden nur aufs beste bestätigt. Ebenso wie Oettel<sup>5)</sup>, der aber merkwürdigerweise nicht erwähnt wird, finden Förster und Yorre, daß die freiwillige Umwandlung der Hypochlorite in Chlorate selbst in hoch konzentrierten Lösungen unter dem Einfluß von Licht oder Wärme nur schwierig und unvollständig erfolgt. Weiterhin werden die Ergebnisse von Gay-Lussac und Oettel<sup>6)</sup> (letzterer wird merkwürdigerweise nicht erwähnt) bestätigt, welche sie beim Über-

<sup>3)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. Bd. 13, S. 396.

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. Bd. 59, 61.

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie Bd. I, S. 359.

<sup>6)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie I, S. 359.

sättigen von Natronlauge mit Chlor erhielten, sodann in gewisserhafter Wiederholung Lungescher Versuche wird das Verhalten angesäuerter konzentrierter Hypochloritlösungen untersucht. Leider können die von Förster angegebenen Resultate keinen Anspruch auf Richtigkeit machen, weil die Vorbedingung einer richtigen Analysenmethode fehlt, was bei Lunges Resultaten der Fall war. Die nächsten Seiten mögen übergangen werden, weil sie nichts bringen, was nicht schon aus Lunges und anderer Arbeiten bekannt gewesen wäre. Sollte es doch der Fall sein, so lasse ich mich gern belehren.

Es folgt eine allgemeine theoretische Betrachtung über die Entstehung von unterchloriger Säure, wobei der, wie auch in meiner Arbeit erwähnt, von früheren Autoren angenommene Gleichgewichtszustand von  $\text{HOCl}$  und  $\text{HCl}$  bei der Einwirkung von Chlor auf Wasser erörtert wird. Dann folgt die Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf wässrige Alkalisalze und schwer lösliche Hydroxyde.

Hier ist der erste Punkt, bei welchem ich nicht absolut sicher war, ob Försters Bemerkung sich etwa auf das hier Niedergelegte beziehen sollte. Ich denke aber kaum, daß Förster eine Priorität auf eine selbständige Idee von diesem Inhalt beanspruchen will! Denn auch bei gründlichster Durchsicht finde ich nichts, was nicht schon in ähnlicher Weise anderweitig bearbeitet wurde. Es könnte höchstens der Seite 84 ausgesprochene Satz sein: „Während die Hypochlorite der Alkalien sowohl als auch die freie unterchlorige Säure jedes für sich recht beständige Körper sind, wandeln sie sich in Berührung mit einander rasch und weitgehend in Chlorat um.“ Diese Auffassung war allerdings neu.

Ich habe mich nun doch gerade bemüht, derselben entgegenzutreten! Reine unterchlorige Säure ist nicht beständig, sondern nur in Gegenwart einer gewissen Menge Salzsäure. Wird die Salzsäure entzogen, so spaltet die unterchlorige Säure stets weitere Salzsäure ab und wandelt sich dadurch in Chlorsäure um! Neutrales Hypochlorit ist ebenfalls nicht beständig, sondern es ist dazu die Gegenwart von freiem Alkali erforderlich!

Bringt man aber unterchlorige Säure mit Hypochlorit in solchen Mengenverhältnissen zusammen, daß noch überschüssige  $\text{HOCl}$  vorhanden bleibt, welche von Alkali nicht abgestumpft wird, so tritt die Umwandlung in Chlorat ein, und zwar deshalb, weil die sich bildende Salzsäure stets wieder entfernt wird, indem die äquivalente Menge  $\text{HOCl}$

aus Hypochlorit entsteht. Der Prozeß setzt sich fort bis zur vollständigen Umwandlung in Chlorat.

Meine Untersuchung habe ich bei einem Punkt begonnen, von welchem Förster und Yorre sagen: „Eingehendere Untersuchungen über diesen Punkt auszuführen, haben wir uns versagt, so interessant sie auch vom theoretischen Standpunkt wären“. Es handelt sich um den Fall, wo gerade „neutrale“ Lösungen durch hydrolytische Spaltung unterchlorige Säure enthalten, welche sich weiterhin in Chlorsäure umwandeln kann (Seite 94).

Ich habe die Versuche in der Weise angestellt, daß ich Chlor auf eine wäßrige Suspension von Calciumcarbonat einwirken ließ. (Siehe Zeitschr. f. angew. Chemie, Seite 773.) Irgend einen Prioritätsanspruch auf die Tatsache, daß sich die so entstehende unterchlorige Säure in Chlorsäure umlagern kann, glaube ich mit dem Hinweis, daß dies nur vor einem Menschenalter möglich gewesen wäre, bescheiden ablehnen zu müssen.

Was ich zeigen wollte und auch in dem von Förster gerügten Vortrage gezeigt habe, ist der Umstand, daß Chlorkalk kein einheitliches Produkt ist und daß sich eine bestimmte Formel auf die Konstitution desselben nicht anwenden läßt, was beispielsweise eine nach der Arbeit von Förster und Yorre erschienene Veröffentlichung von Ditz vermuten ließ. Ditz setzt allerdings an Stelle einer einzigen Formel deren eine ganze Reihe, aber nach meinen Untersuchungen hat sich gezeigt, daß es nur möglich ist, von einem bestimmten aktiven Sauerstoffgehalt des Chlorkalks zu sprechen, ohne irgendwie eine Formel anwenden zu können.

Darmstadt den 21. Dezember 1902.

### Entgegnung auf den Aufsatz<sup>1)</sup> des Herrn E. Jordis „Über Einwirkung organischer Säuren auf Antimonoxyde“.

Von B. Moritz und C. Schneider.

Nachdem die technischen Prioritätsansprüche<sup>2)</sup> des Herrn Dr. E. Jordis durch eine patentamtliche Entscheidung<sup>3)</sup> als unbegründete gekennzeichnet worden sind, begegnen wir in dem oben genannten Artikel einem Versuche des Verfassers, der Frage auf wissenschaftlichem Gebiete eine für ihn günstigere Wendung zu erteilen. Er unter-

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie. 1902, 906

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1902, 632.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1902, 683. Korrespondenz.