

Wie sich nun bei dem periodischen System als Klassifikation der Elemente Unvollkommenheiten herausgestellt haben, so sind auch in Bezug auf das Prinzip der Elektroaffinität als Klassifikation der anorganischen Verbindungen Tatsachen bekannt geworden, welche sich mit den theoretischen Schlüssen desselben nicht vereinigen lassen<sup>37)</sup>.

So besitzen die Nitrate von acht zweiwertigen Metallen, deren Zersetzungsspannungen sehr von einander abweichen, Löslichkeiten von derselben Größenordnung. Kupfer, Nickel, Cadmium und Zink stehen einander nahe betreffs ihrer Eigenschaft, komplexe Ionen mit Ammoniak zu bilden, obwohl ihre Zersetzungsspannungen untereinander sehr verschieden sind. Baryum, welches trotz seiner größeren Elektroaffinität geringer lösliche Salze als das Zink bildet, hat nur eine sehr geringe Tendenz zur Bildung komplexer Ionen, während Zink dazu eine starke Vorliebe besitzt. In Bezug auf das Thallium besteht zwar ein der Theorie nach gewünschter Parallelismus zwischen Elektroaffinität und Lösungsdruck; dagegen hat es fast gar keine Tendenz zur Bildung komplexer Kationen oder Anionen. Endlich steht die Tatsache mit der Theorie in Widerspruch, daß stark dissoziierte Doppelsalze wie die Alaune und Doppelcäsiumhaloide meistens eine geringere Lösungstension als die Komponenten besitzen; theoretisch müßten entsprechend dem größeren Betrage der Elektroaffinität diese Salze mit größerer Löslichkeitseigenschaft verknüpft sein. Diese von Locke erhobenen Einwände sind nicht ohne Erwiderung seitens der Forscher, welche das Prinzip der Elektroaffinität aufgestellt haben, geblieben, doch haben die letzteren, Abegg und Bodländer, zugegeben, daß die Elektroaffinität allein nicht ausreicht, um die Löslichkeit eines Salzes zu bestimmen, und daß das Löslichkeitsprodukt des letzteren außer von der Elektroaffinität der Ionen auch von der „Natur“ des festen Stoffes abhängig ist.

Wenn nun auch nicht zu verkennen ist, daß das Prinzip der Elektroaffinität Lücken und Mängel aufweist, so darf nicht unberücksichtigt bleiben, daß das von seiner Einseitigkeit herrührt; denn es sind die Zersetzungsspannungen und Haftintensitäten und die daraus abgeleiteten Lösungstensionen der einzelnen, gewöhnlichen und komplexen Ionen nur gegen das am stärksten ionisierende Lösungsmittel, das Wasser, und nicht gegen andere anorganische oder organische Lösungsmittel in Betracht gezogen worden, sodaß

dem so entworfenen Überblick eine gewisse Einseitigkeit nicht abzusprechen ist.

Ferner kann die Phasenregel von Gibbs auf mannigfache Reaktionen zur Anwendung gebracht werden, — sie bildet gewissermaßen eine Ergänzung des Massenwirkungsgesetzes — auf die Bildung des Chlorhydrates, Zersetzung des Calciumcarbonates, auf die Umwandlung des Paracyans in Cyan, auf die Verdampfungserscheinungen, auf die Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten, also sowohl auf chemische wie physikalische Eigenschaften der Stoffe. Und in der Tat läßt sich bei manchen derselben, welche jetzt meist noch getrennt behandelt werden, ein strenger Unterschied kaum aufrecht erhalten. Beispielsweise ist die bisher zu den chemischen Eigenschaften gezählte ungleiche Lösungstension der verschiedenen Salze, worauf beinahe die ganze qualitative und quantitative Analyse sich aufbaut, eine Eigenschaft, welche ganz analog der Dichte, der Farbe, der Drehung der Polarisationssebene, der Leitfähigkeit ist<sup>38)</sup>.

Dabei ist noch eine andere Frucht in Bezug auf die Behandlungsart der Lehren der anorganischen Chemie und auf den Unterricht gezeitigt worden.

Die Darstellungsweise derselben, welche bisher nach althergebrachtem, das Gedächtnis beträchtlich belastenden und daher ermüdenden Gebrauch in einer Aufzählung und Nebeneinanderreihung der einzelnen Tatsachen bestand, ist durch eine die Ursachen derselben aufsuchende und sie untereinander verknüpfende Lehrmethode abgelöst worden<sup>39)</sup>.

So ist denn der Einfluß nicht nur der Dissoziationstheorie, sondern der physikalisch-chemischen Gesetze in ihrer Gesamtheit schon bisher in der mannigfaltigsten Weise in dem Lehrgebiet der anorganischen Chemie zur Geltung gekommen.

### Zur Bildung des Chlorkalks.

(Antwort an Herrn Förster.)

Von F. Winteler.

Eine Entgegnung, welche Förster meinen Ausführungen in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> zu teil werden läßt, möchte ich nicht ohne Kommentar lassen. Meine Ausführungen hatten zur Grundlage den mir von Förster in der Zeitschr. f. Elektrochemie gemachten Vorwurf: „Merkwürdigerweise werden in der letzten Arbeit (von Winteler) manche Tatsachen bezüglich der Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat

<sup>37)</sup> Amer. Chem. Journ. 27, 105, 1902. Z. phys. Chem. Ref. 1902 XLI, 377.

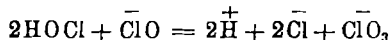
<sup>38)</sup> Conf. D. Bankroft Phys. Chem. 6, 106 1902.

<sup>39)</sup> Ztschr. anorg. Chem. F. W. Küster 1902.

<sup>1)</sup> 1903, Heft 2.

wie neugefunden angeführt, obgleich sie längst durch die Versuche von Förster und Yorre klargestellt waren“.

Ich habe mich gegen diesen Vorwurf verwahrt und Förster gibt in seiner Entgegnung nun selbst zu, daß er nichts Neues gebracht habe, sondern im wesentlichen Altbekanntes bestätigt habe. Das, was sich zur Not als neu auffassen ließe, nämlich die Bildungsgleichung für Chlorat



ist meiner Ansicht nach unrichtig und ich habe es daher nicht für nötig gehalten, Förster zu zitieren.

Förster wendet sich ferner gegen meine Bemängelung der von ihm verwendeten Analysenmethode und sucht nachzuweisen, daß meine Kritik zu weit ginge. Zu diesem Schlusse kann er aber nur kommen, weil er sich die von mir angegebenen Zahlen nicht genau angesehen hat. Er schreibt, ich hätte angegeben, daß man bei der Analyse von reinem Chlorat einen Gehalt von 80—96 Proz. finde, während ich doch deutlich achtundachtzig geschrieben hatte. Wenn Förster Zahlen benutzt, die ich nicht angegeben habe, so erübrigt sich jede weitere Erörterung. Auch Lunge verwirft übrigens diese Methode. In dritter Linie erhebt Förster gegen mich den Vorwurf, daß ich bei Vergleich der Resultate von Bhaduri mit denjenigen Försters nicht berücksichtigt habe, daß Bhaduri in alkalischer Lösung gearbeitet habe, während die seinigen in anderer Lösung erhalten wurden.

Die Versuche Bhaduris wurden tatsächlich in alkalischer Lösung ausgeführt und es fragt sich: wie steht es denn mit den Versuchen Försters.

In fraglicher Arbeit schreibt Förster: „Am sichersten konnten wir den neutralen Punkt immer noch auf die Weise ermitteln, daß wir den in der Flüssigkeit erscheinenden Gesamtsauerstoff verfolgten und das Einleiten des Chlors so lange fortsetzten, bis wir dem von der Theorie für die angewandte Alkalimenge erforderlichen Gesamtsauerstoff möglichst nahe gekommen waren“.

Ich hatte nun in meiner Erwiderung gesagt, Förster habe in neutraler Lösung gearbeitet, aber das paßt Förster nicht mehr, denn er sagt, daß ich übersehen habe, was er unter neutralem Punkt verstehen will. Nun, Förster hat es mit obigem Satz ja klargestellt. Neutral ist neutral. Ich konnte dies auch aus folgendem von Förster angeführten Versuche folgern:

„50 ccm einer 14,70 g NaOH enthaltenden Lösung gaben beim Einleiten von Chlor,

als die Lösung eine deutlich gelbe Farbe angenommen hatte, 3,8 g Hypochlorit- und ebensoviel Gesamtsauerstoff auf 100 ccm; der Chlorstrom wurde abgestellt, als der Hypochloritsauerstoff in Übereinstimmung mit dem Gesamtsauerstoff 5,0 g. in 100 ccm betrug, während die Theorie unter Berücksichtigung der eingetretenen Volumenvermehrung 4,97 g Sauerstoff verlangte“.

Demnach war meine Bemerkung vollständig gerechtfertigt, denn Förster glaubt mit neutralen Hypochloritlösungen zu arbeiten, die kein Chlorat enthalten.

Eine andere Frage ist es, ob die von Förster angegebenen Daten richtig sind. Ich muß betonen, daß sie ein Ding der Unmöglichkeit sind. Entweder hat er den Chloratgehalt übersehen und dann kann außerdem der auf 14,70 g berechnete = gefundene (4,97 = 5,0 g) Hypochloritsauerstoff nicht stimmen, oder dann hat Förster ebenso wie Bhaduri in alkalischer Lösung gearbeitet und der Hypochlorit-Sauerstoffgehalt war geringer, wie er ihn gefunden hat. Neutrale Hypochloritlösungen ohne beträchtlichen Chloratgehalt gibt es nicht, und seine Versuche können nicht stimmen, selbst wenn er einen Chlorsauerstoffgehalt von 2—4 Proz. des Gesamtsauerstoffes in anderen Versuchen zugibt. Wohl bemerkt 2—4 Proz. vom Gesamt aktiven Sauerstoff, nicht etwa von der Flüssigkeitsmenge.

Was ich gegen Förster angeführt hatte, kann ich also in vollem Umfange aufrecht erhalten.

Wenn Förster sich über den von mir angeschlagenen Ton beschwert, so kann ich nur bemerken, daß ich mich auf Tatsachen stütze und daß er die Polemik durch seine Bemerkung selbst hervorgerufen hat<sup>2)</sup>.

Darmstadt, 12. Februar 1903.

## Zur Geschichte des Messings.

(Antwort an Herrn Diergart.)

Von Dr. B. Neumann, Privatdozent.

Es dürfte weder im Interesse der Leser dieser Zeitschrift, noch von Nutzen für obige Sache sein, auf die letzte philologische Haarspalterei Diergarts (d. Z. 1903, S. 85) noch einmal einzugehen. Ich will hier nur zeigen, was herauskommt, wenn ohne die nötigsten Sachkenntnisse technologische Fragen „vom chemisch-metallurgischen Standpunkte“ behandelt werden.

<sup>2)</sup> Während des Korrekturlesens sehe ich, daß Förster in der neuesten Nummer der Zeitschrift für Elektrochemie nunmehr selbst seine frühere Ansicht, daß die Chloratbildung durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Hypochlorit eintrete, rektifiziert (Z. f. Elektrochem. 1903, S. 174, Col. 2).