

also für technische Zwecke einfach und passend.

Will man gleichzeitig das Eisen bestimmen, so muß man den Eisenhydroxydernerschlag durch Auswaschen mit reinem Wasser von Ammoniumchlorid befreien, bevor man glühen und wägen kann. Es läßt sich aber erwarten, daß das unter Anwendung eines so großen Ammoniaküberschusses gefällte Eisenhydroxyd bestimmbare Mengen Kieselsäure enthält. Daß die Ermittlung der letzteren nicht vernachlässigt werden darf, zeigen folgende Versuche: Abgemessene Volumina Eisenchloridlösung wurden wie oben bei der Eisenzinktrennung behandelt. Das durch doppelte Fällung erhaltene Eisenhydroxyd wurde geglüht und gewogen, dann das Eisenoxyd durch anhaltendes Glühen im Wasserstoffstrom reduziert, das metallische Eisen gelöst und der aus Kieselsäure bestehende Rückstand abfiltriert und gewogen. Zur Sicherheit wurde dieselbe noch durch Eindampfen mit etwas Fluorwasserstoffsäure und zwei Tropfen Schwefelsäure auf Reinheit geprüft und ein hierbei bleibender geringer Rückstand in Abrechnung gebracht:

1. 10 ccm  $\text{FeCl}_3$ -Lösung, entsprechend 58,0 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , wurden mit 20 ccm Ammoniak gefällt. Gefunden: 60,1 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , darin 1,7 mg  $\text{SiO}_2$ , entsprechend 2,9% der angewandten Menge  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
2. 50 ccm  $\text{FeCl}_3$ -Lösung, entsprechend 289,9 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , wurden mit 30 ccm Ammoniak gefällt. Gefunden: 292,9 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , darin 2,6 mg  $\text{SiO}_2$ , entsprechend 0,8% der angewandten Menge  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Der Kieselsäuregehalt des ausgewogenen Eisenoxyds darf also keinesfalls vernachlässigt werden. Dabei ist die Menge der im Eisenoxyd enthaltenen Kieselsäure abhängig von der des angewandten Ammoniaks.

Die Methode der Trennung des Eisens von Zink durch Ammoniak ist also für die titrimetrische Bestimmung des Zinks nach Schaffner oder Galletti wohl brauchbar; für gewichtsanalytische Bestimmungen ist sie nicht zu empfehlen, und zwar erstens, weil durch die Ermittlung des Kieselsäuregehalts im Eisenniederschlage die Bestimmung dieses Metalls umständlicher wird, und weil zweitens das Filtrat von der Eisenhydroxydfällung infolge Zusatzes von Ammoniumchlorid und Auswaschens mit dieses Salz enthaltendem Wasser beträchtliche Mengen Ammoniumsalze enthält, welche die Bestimmung der in diesem Filtrate noch vorhandenen Metalle häufig erschweren werden.

Aber auch sonst bietet die Trennung des Eisens von Zink durch Ammoniak keine Vorteile vor der genauen Acetatmethode, die bei richtigem Arbeiten bei einem aliger Ausführung genaue Resultate gibt. Allerdings sind die Ansichten über die Genauigkeit und Brauchbarkeit dieser letzteren Methode ebenso verschieden wie die Vorschriften für ihre Ausführung. Ich habe daher auch betreffs dieses Verfahrens eingehende vergleichende Untersuchungen ausgeführt, über deren Resultate ich nächstens berichten werde.

## Die Ansicht von Tarugi über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks.

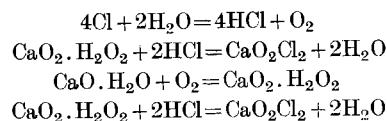
(Mitteilung aus dem chemisch-technologischen Laboratorium der deutschen Technischen Hochschule zu Brünn.)

Von HUGO DITZ.

(Eingeg. d. 29./7. 1905.)

Zu den vielen bereits vorhandenen Theorien und Hypothesen über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks ist in neuester Zeit noch eine hinzugekommen, nämlich die von N. Tarugi<sup>1)</sup>. Die betreffende Arbeit wurde zu Anfang dieses Jahres auch in dieser Zeitschrift<sup>2)</sup> referiert. Ich hatte zufällig auch Gelegenheit, die nicht allgemein zugängliche Originalabhandlung zu lesen und mich davon zu überzeugen, daß einige, im Referate enthaltene, unrichtigen Literaturangaben von jenen der Originalabhandlung zwar etwas abweichen, aber auch in dieser ebenso unrichtig enthalten sind.

Vor der Richtigstellung dieser Literaturangaben will ich aber zunächst die Ansicht von Tarugi über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks selbst in Besprechung ziehen. Der genannte Autor hat die Beobachtung gemacht, daß Kalkhydrat, wenn man es längere Zeit an der Luft läßt, gewisse Reaktionen zeigt, welche nach ihm darauf hinweisen, daß die Bildung eines Superoxyds stattgefunden hat. Zunächst auf diese Beobachtung gründet Tarugi seine ganz eigenartige Hypothese der Chlorkalkbildung, indem er annimmt, daß auch in dem zur Fabrikation von Chlorkalk verwendeten Kalkhydrat die Gegenwart einer geringen Menge eines Kalkperoxyds anzunehmen ist. Andererseits entsteht nach ihm, durch Einwirkung von Chlor auf Wasser, Salzsäure und Sauerstoff; die Salzsäure reagiert mit dem Kalkperoxyd unter Bildung einer Verbindung  $\text{CaO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , während der entstehende aktive Sauerstoff eine frische Quantität von Kalkhydrat in das Peroxyd verwandelt, welches mit der Salzsäure wieder in Reaktion tritt. Tarugi gibt für die seiner Ansicht nach stattfindenden Prozesse die folgenden Gleichungen an:



Tarugi nimmt nun für den Chlorkalk die Formel  $\text{CaO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  an, welcher ein Chlorgehalt von 44,09% aktives Chlor entsprechen würde.

Es sei mir zunächst gestattet, diese Formel an einigen von mir gelegentlich meiner Untersuchungen über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks<sup>3)</sup> durchgeführten Analysen von Chlorkalk rechnerisch zu prüfen.

Der in dieser Arbeit mit (3 B.) bezeichnete Chlorkalk hatte nach der Analyse die folgende Zusammensetzung:

<sup>1)</sup> N. Tarugi, Gaz. chim. ital. **34**, II, 254 (1904).

<sup>2)</sup> Diese Z. **18**, 104 (1905).

<sup>3)</sup> H. Ditz, diese Z. **14**, 3. 25. 49. 105 (1901).

40,40%	bleichendes Chlor.
4,90%	„freies“ CaO <sup>4)</sup>
4,45%	CaCO <sub>3</sub>
0,35%	CaCl <sub>2</sub>
17,56%	Gesamtwater.

Berechne ich nun nach der Formel von Tarugi, CaO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, die Zusammensetzung des Chlorkalks, so erhalte ich:

40,40% bleichendes Chlor entsprechen 91,69% der Verbindung CaO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O nach der Proportion

$$40,40 : x = \text{Cl}_2 : \text{CaO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 70,9 : 160,92$$

$$x = \frac{40,40 \cdot 160,92}{70,9} = 91,69\% \text{ CaO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}.$$

Diese 91,69% CaO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O würden 10,26% H<sub>2</sub>O enthalten; durch Subtraktion derselben vom Gesamtwassergehalte (17,56%) erhält man das überschüssige Wasser in der Menge von 7,30%.

Bei Annahme der Formel von Tarugi wäre also in diesem Chlorkalk enthalten:

91,69%	CaO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O
4,90%	„freies“ CaO
4,45%	CaCO <sub>3</sub>
0,35%	CaCl <sub>2</sub>
7,29%	überschüssiges H <sub>2</sub> O.

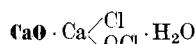
108,68%.

Rechnet man nun noch für die noch nicht berücksichtigten Verunreinigungen des ursprünglichen Kalkhydrats (SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usw.) ca. 0,6%, so haben wir 109,3%. Dieser Chlorkalk müßte also bei Annahme der Formel von Tarugi nach der Analyse 109,3% enthalten. Daraus ergibt sich schon der notwendige Schluß, daß die von Tarugi aufgestellte Formel für den Chlorkalk unrichtig giebt sein muß. Der Überschuß von 9,3% entspricht einem Atom Sauerstoff, rechnungsmäßig beträgt 1 Atom Sauerstoff, gemäß dem vorhandenen aktiven Chlorgehalt 9,12%.

Tarugi beging bei der Aufstellung seiner Formel in erster Linie die zwei folgenden Fehler: 1. nahm er stillschweigend an, daß im Chlorkalk sämtliches Kalkhydrat chloriert wird, sich also kein unchlorierter Kalk in irgendeiner Form im Chlorkalk vorfindet, welche Annahme aber mit allen bisher gemachten Erfahrungen im Widerspruch steht; 2. machte er den alten Fehler, der während des vorigen Jahrhunderts bei fast allen Arbeiten über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks und bei der Aufstellung der verschiedenen Hypothesen immer und immer wieder gemacht wurde, indem er die im Chlorkalk vorhandenen Verunreinigungen, bestehend aus den Verunreinigungen des ursprünglichen Kalkhydrats, dem überschüssigen Wasser und den durch Nebenreaktionen gebildeten CaCl<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, bei der Aufstellung seiner Hypothese und seiner Formel nicht in Betracht zog.

Würde man nämlich von den genannten, durch die Analyse bestimmmbaren und in dem speziellen

<sup>4)</sup> So bezeichne ich den nichtchlorierten Kalk, welcher nach meinen Untersuchungen als Verbindung



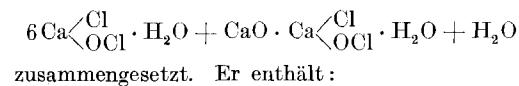
im Chlorkalk enthalten ist.

Beispiele auch bestimmten Bestandteilen des Chlorkalks absehen, so hätte man in den 91,68% der nach Tarugi im Chlorkalk enthaltenden Verbindung CaO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O 40,40% bleichendes Chlor. Würde man nun einfach rechnen, daß die Differenz auf 100 aus den „Verunreinigungen“ bestehen würde, so würde man bei Beziehung des bleichenden Chlorgehaltes auf 100% die Proportion erhalten:

$$40,40 : y = 91,68 : 100$$

Daraus wäre y = 44% bleichendes Chlor, was, da nach der Formel von Tarugi der Chlorkalk 44,09% enthalten soll, eine sehr schöne Übereinstimmung geben würde. Es ist eigentlich überflüssig noch besonders zu betonen, daß diese Art der Rechnung ganz unrichtig wäre, da man doch die analytisch festgestellten Bestandteile eines Produktes nicht als nicht vorhanden betrachten kann.

Der seiner Analyse nach angegebene Chlorkalk (3 B) ist, wie aus meinen seinerzeitigen Untersuchungen hervorgeht, gemäß der von mir aufgestellten Theorie nach der Formel



zusammengesetzt. Er enthält:

40,40%	bleichendes Chlor
31,91%	gebundenes CaO
4,90%	„freies“ CaO
11,84%	H <sub>2</sub> O entspr. dem Gesamt-CaO.
89,05%	„reiner“ Chlorkalk
5,72%	H <sub>2</sub> O entsprechend dem überschüssigem H <sub>2</sub> O im Kalkhydrat.
4,45%	CaCO <sub>3</sub>
0,35%	CaCl <sub>2</sub>

99,57%.

Bezieht man die erhaltenen Resultate auf 89,05% „reinen“ Chlorkalk, so ergibt sich das bleichende Chlor zu 45,36% (theoretisch 45,60), das „freie“ CaO zu 5,50% (theoretisch 5,15).

Die Unrichtigkeit der von Tarugi angegebenen Formel ergibt sich selbstverständlich in gleicher Weise nicht nur bei Prüfung derselben an der Analyse des angegebenen Chlorkalks, sondern auch bei jeder anderen, richtigen Chlorkalkanalyse. Als zweites Beispiel dafür sei die rechnungsmäßige Prüfung mit dem in meiner Arbeit mit (4.) bezeichneten Chlorkalk durchgeführt.

Derselbe enthielt 43,14% bleichendes Chlor; diesen würden nach Tarugi 97,93% der Verbindung CaO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O entsprechen mit einem Wassergehalte von 10,96%. Das Gesamtwater betrug 16,36%, daher das überschüssige Wasser 5,40%. Die Zusammensetzung des Chlorkalks ergibt sich bei Anpassung der durch die Analyse ermittelten Zahlen an die Formel von Tarugi, wie folgt:

97,93%	CaO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O
1,80%	„freies“ CaO
5,40%	überschüssiges H <sub>2</sub> O
4,41%	CaCO <sub>3</sub>

109,54%.

Wir hätten also in diesem Falle, wenn wir noch die Verunreinigungen des ursprünglichen Kalkhydrats berücksichtigen, anstatt 100% ungefähr 110% als Summe der Bestandteile. Das Plus von

10% entspricht wieder ungefähr einem Atom Sauerstoff (berechnet 9,73%).

Um nicht nur an von mir durchgeführten Chlorkalkanalysen die Formel von Tarugi zu prüfen, wähle ich noch als drittes Beispiel eine von Lunge<sup>5)</sup> angegebene Analyse eines sehr guten Laboratoriumchlorkalks. Derselbe enthält nach der Analyse:

38,89%	CaO
43,13%	bleichendes Chlor
0,29%	Chloridchlor
	entspr. 0,44% CaCl <sub>2</sub>
17,00%	H <sub>2</sub> O
0,42%	CO <sub>2</sub>
	entspr. 0,95% CaCO <sub>3</sub> .

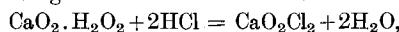
Daraus würde sich die Zusammensetzung des Chlorkalks gemäß Tarugis Formel wie folgt berechnen:

97,90%	CaO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O
	(enthaltend 10,96% H <sub>2</sub> O)
6,80%	Ca(OH) <sub>2</sub> <sup>6)</sup>
	(enthaltend 1,66% H <sub>2</sub> O)
0,95%	CaCO <sub>3</sub>
0,44%	CaCl <sub>2</sub>
4,38%	überschüssiges Wasser
	110,47%.

Hier beträgt das Plus über 100% 10,47%.

Die Resultate der angegebenen Berechnungen bei Anwendung der von Tarugi aufgestellten Formel für den Chlorkalk zeigen demnach in allen drei angeführten Beispielen zur Genüge, daß dieselbe unrichtig sein muß. Ob die von ihm beobachteten Reaktionen und ihre Deutung, bestehend in der möglichen Bildung eines Calcium-peroxyds im Kalkhydrate bei der Einwirkung von Luft, richtig sind, will ich zunächst nicht in Zweifel ziehen. Daß dieselbe aber nicht die von Tarugi vermutete Rolle bei der Bildung des Chlorkalks spielen kann, das steht wohl nach dem Gesagten außer Frage. Ich lasse es auch ganz dahingestellt, in welcher Weise die von Tarugi auch als Stütze seiner Ansicht angegebene Reaktion bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Quecksilber verläuft. Sicher ist für mich nur eins, daß dieselbe wegen der Unrichtigkeit der angenommenen Formel für den Chlorkalk nicht quantitativ nach der angegebenen Gleichung CaO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + Hg = CaO<sub>2</sub> + HgCl<sub>2</sub> verlaufen wird.

Nach dem Gesagten ist es wohl überflüssig, die von Tarugi aufgestellten Bildungsgleichungen näher zu diskutieren oder sonstige Gründe, welche gegen die aufgestellte Formel CaO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O sprechen, anzuführen. Ich will bloß noch auf einen Umstand hinweisen. Die Endgleichung von Tarugi für die Bildung des Chlorkalks lautet:



Wenn man nun selbst annehmen würde, daß diese Gleichung richtig wäre — was tatsächlich nicht der Fall ist —, so sollte man doch glauben, daß dem Chlorkalk die Formel CaO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O zukommen sollte. Es ist gar kein Moment angeführt, weshalb denn das zweite Molekül Wasser bei der Formel

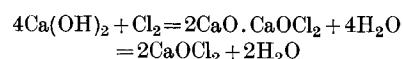
<sup>5)</sup> Handbuch der Soda-industrie 3, 373 (1896).

<sup>6)</sup> 6,80% Ca(OH)<sub>2</sub>, entsprechend 5,14% „freies“ CaO.

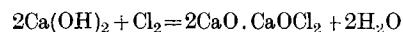
ausgeschaltet werden soll. Logischerweise sollte doch auch dieses zu der Formel gehören, da es ja auch bei der Bildung des Produktes im Chlorkalk verbleibt. Wahrscheinlich hat Tarugi sich nur deshalb zu der Formel CaO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O entschlossen, damit nach derselben 44% bleichendes Chlor dem Produkte zukommen und nicht 39,6%, welche der Formel CaO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O entsprechen würden, ein Argument, dem natürlich keinerlei Beweiskraft zu kommt. Daß Tarugi auch nicht einmal den Versuch gemacht hat, das ganz charakteristische Verhalten des Chlorkalks in der Wärme, die in bestimmter Weise stattfindende Zersetzung unter Abgabe von Wasser, Chlor und Sauerstoff mit Hilfe seiner Formel zu erklären, sei nur nebenbei erwähnt.

Es erübrigt mir nun noch, die von Tarugi gemachten unrichtigen Literaturangaben zu berichtigten. In der Einleitung zu seiner Abhandlung führt er zunächst die Ansichten über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks von Ballard, Fresenius, Odling, Lunge, Lunge und Schäppi und zuletzt meine Theorie an, die ihm aber nur aus meiner ersten vorläufigen Mitteilung bekannt ist<sup>7)</sup>, da er meine späteren Veröffentlichungen nicht erwähnt. Zunächst möchte ich richtig stellen, daß die Formel 2CaO<sub>2</sub>HCl + CaCl<sub>2</sub> nicht von Lunge, sondern von Stahlschmidt herrihrt. Ganz merkwürdige Angaben bringt nun Tarugi bezüglich meiner Ansicht über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks, die nach der Literaturangabe zwar meiner ersten Arbeit entnommen sein sollten, aber von Tarugi, speziell was die in seiner Arbeit angegebenen Gleichungen resp. besser gesagt Ungleichungen anbelangt, in einer mir unbegreiflichen Weise umgeändert sind. Er macht nämlich folgende Angaben:

„In der ersten Periode bilden sich gleichzeitig zwei Produkte, das eine nach der Reaktion



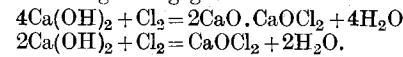
mit einem Gehalte von 48,9% aktivem Chlor, das andere nach der Reaktion:



mit einem Gehalte von 32,4% aktivem Chlor<sup>8)</sup>. In diesen beiden Gleichungen, welche, wie ich wohl nicht erst ausdrücklich zu bemerken brauche, in keiner meinen Arbeiten jemals enthalten waren, sind zunächst sämtliche Gleichheitszeichen falsch, weil auch nicht ein einziges Mal der ersten Forderung einer Gleichung entsprochen wird, daß die Werte links vom Gleichheitszeichen, jenen rechts von demselben entsprechen. Es ist mir nicht bekannt, wäre mir auch nicht recht erklärlich, ob diese Verstöße vielleicht auf Druckfehler zurückzuführen sind, und ob Tarugi dies vielleicht später richtiggestellt hat. Ich kann es mir auch nicht erklären, daß, wenn Tarugi es schon über-

<sup>7)</sup> H. Ditz, Chem.-Ztg. 22, 7 (1898).

<sup>8)</sup> Im Referate in dieser Z. (loc. cit.) sind die beiden etwas abgeänderten, aber ebenfalls unrichtigen Gleichungen angegeben:



haupt für notwendig findet, die von mir angegebenen Gleichungen ohne Grundangabe zu modifizieren, er dies einerseits nicht ausdrücklich angibt und andererseits dies in so gründlicher Weise durchführt, daß überhaupt keine Gleichungen mehr vorliegen. Selbstverständlich muß ich die Autorschaft der beiden angegebenen „Gleichungen“ sowohl auch die oben erwähnte Interpretation derselben entschieden ablehnen.

Ganz abgesehen von diesen fehlerhaften Angaben, halte ich es im allgemeinen für geradezu bezeichnend für die Art und Weise, mit welcher noch immer manchmal die Frage nach der Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks behandelt wird, daß der Autor, der sich zur Aufstellung einer neuen Ansicht über eine der schwierigsten Fragen der anorganischen Chemie bemüsstigt findet, es nicht für notwendig erachtet, sich erst über die betreffende Literatur eingehend zu informieren. Es ist ja gewiß nicht ausgeschlossen, in dieser so gründlich durchgearbeiteten Materie noch neue, für die Aufhellung mancher Detailfragen vielleicht wichtige Beobachtungen zu machen. Ob diese aber geeignet sind, die Grundlage einer neuen „Theorie“ über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks zu bilden, wenn letztere von vornherein mit einer Reihe von längst bekannten Tatsachen im direkten Widerspruch steht, erscheint wohl sehr fraglich. Es genügt eben nicht, irgend eine neue Beobachtung anzuführen und derselben eine Hypothese anzupassen. Diese Hypothese muß vielmehr auch mit den von anderen Autoren experimentell gefundenen Tatsachen in Übereinstimmung stehen, soweit diese nicht von anderer Seite mit Sicherheit als irrig oder fehlerhaft hingestellt worden sind. Man darf sich jedoch nicht damit begnügen, bloß einige wenige, manchmal ganz un wesentliche Momente anzuführen, welche dem Anschein nach für die aufgestellte Hypothese sprechen, und darf nicht den, dem mit dem Gegenstande vertrauten Fachmannen sich von selbst aufwerfenden Hauptfragen einfach aus dem Wege gehen. Auf die prinzipiellen Fehler, welche bei der Aufstellung vieler Hypothesen über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks gemacht wurden, und welche auch zum Teil in dem hier vorliegenden Falle zu konstatieren sind, habe ich<sup>9)</sup> übrigens gelegentlich meiner kritischen Besprechung der von W. v. Tiesenholz<sup>10)</sup> aufgestellten Hypothese ausführlich erörtert und kann mich daher hier mit dem Hinweise darauf begnügen.

## Nochmals die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat.

Mitteilung aus dem chemischen Institut von W. Staedel,  
techn. Hochschule Darmstadt.

Von A. KOLB.

(Eingeg. den 7.10. 1905.)

In Heft 38 dieser Zeitschrift, S. 1516, unterzieht Herr Hugo Ditz die Arbeiten von

<sup>9)</sup> H. Ditz, diese Z. 15, 749 (1902).

<sup>10)</sup> W. v. Tiesenholz, J. prakt. Chem. 63, 30 (1901); diese Z. 14, 675 (1901).

Davidsen und mir<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat einer Besprechung und faßt schließlich seine Ausführungen in 5 Sätze zusammen, in denen er für sich und seine Mitarbeiter Prioritätsansprüche geltend macht. Da nun diese Mitteilung des Herrn Ditz vielfach den Eindruck hervorrufen wird, als ob wir uns unberechtigterweise auf ein Gebiet begeben hätten, das seither nur von Herrn Ditz und seinen Schülern bearbeitet worden wäre und dementsprechend auch ihm weiterhin bewahrt bleiben müßte, möchte ich hierzu unsere Ansicht äußern.

Bereits im Jahre 1901 hat mich die Zersetzung des Chlorats durch Salzsäure beschäftigt, und ich suchte schon damals, diese Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur vorzunehmen und, wenn möglich, zu einer quantitativen Bestimmung auszugestalten, aber einzelne Versuche überzeugten mich bald, daß hierbei Nebenreaktionen stattfinden, die der Aufklärung bedurften.

Ende des Sommersemesters 1903 haben nun Davidsen und ich systematisch eine Untersuchung dieser Reaktion vorgenommen, worüber wir um so weniger Bedenken hegten, als die Herren Ditz und Knöpfel macher wegen der beobachteten Nebenreaktionen zur Bestimmung des Chlorats die Reduktion mit Bromwasserstoff vorschlugen. Wenn nun die genannten Herren wirklich die Absicht hatten, das Studium der beobachteten Nebenreaktionen aufzunehmen, so wäre innerhalb eines Zeitraumes von 2 Jahren eigentlich Zeit genug gewesen, um diese Absicht einem größeren Leserkreis dieser Zeitschrift kund zu geben. Aber abgesehen davon kann es meines Erachtens einer Sache, die wegen der vielseitigen Bearbeitung in den letzten Jahren doch wohl etwas Interesse haben muß, nur förderlich sein, wenn sie von verschiedener Seite in Angriff genommen wird. Ich möchte in dieser Hinsicht hauptsächlich auf die Arbeiten von Braay<sup>2)</sup> und Sand<sup>3)</sup> hinweisen. Dadurch, daß wir die Arbeiten des Herrn Ditz und seiner Schüler in sachlicher Weise zitierten, gaben wir doch zur Genüge kund, daß wir die Verdienste, welche die genannten Herren sich durch ihre Untersuchungen erwarben, in keiner Weise schmälern, noch eine Priorität für uns in Anspruch nehmen wollten. Als wir unsere Untersuchungen begannen, sind uns über die erwähnten Nebenreaktionen bei der Zersetzung des Chlorats durch Salzsäure eben nur Vermutungen bekannt gewesen, und wir haben deshalb weiter nichts wie Tatsachen ermittelt, die in unseren beiden Abhandlungen niedergelegt und zur Erklärung des Reaktionsverlaufs herangezogen wurden.

Was nun die von uns zur Bestimmung des Chlorats empfohlene Arbeitsweise, der von Seiten des Herrn Ditz jegliches praktische Interesse kurzerhand abgesprochen wird, anbetrifft, so sind wir darüber doch anderer Meinung.

Ich beabsichtige nun keineswegs, durch Anführung der besonderen Vorteile oder Nachteile der einen oder anderen Methode eine Lanze für die

<sup>1)</sup> Diese Z. 17, 1883 (1904); 18, 1047 (1905).

<sup>2)</sup> Centralblatt I, 907, (1903); I, 75 (1904). Z. physikal. Chem. 47, 122, (1904).

<sup>3)</sup> Z. physikal. Chem. 50, 466.