

K. Kraut, Dr. phil., Hannover,
 Kührtze, Dr. phil., Apotheker, Crefeld,
 H. Limpricht, Professor, Greifswald,
 R. Mohs, Dr. phil., Köthen,
 A. Pflughaupt, Dr. phil., Cöln,
 R. Schmitt, Dr. phil., Cassel,
 D. Schüchardt, Dr. phil., Görlitz,
 E. Frhr. v. Sommaruga, Dr. phil., Wien.

Als Geschenke an die Bibliothek sind eingelaufen:

Ann. d. Chemie u. Pharmacie, Jahrg. 1862, 1863, 1864.

H. Rose, *Traité complet de chimie analytique*, I u. II.

H. L. Buff, Kurzes Lehrb. d. anorgan. Chemie nach d. neueren Ans.

Vorträge.

17. C. Rammelsberg: Ueber die Ueberjodsäure und ihre Salze.

Im Jahre 1833 zeigten Magnus und Ammermüller*), das jodsaures Kali oder Natron durch Einwirkung von Chlor bei Gegenwart freier Basis sich in ein neues Salz verwandelt, dessen Säure, die Ueberjodsäure, eine höhere Oxydationsstufe des Jods ist. Sie fanden schon zwei Reihen von Salzen, mit dem Sauerstoffverhältniß 1 : 7 und 2 : 7, so daß die Ueberjodsäure ein Analogon der Ueberchlorsäure und der Uebermangansäure wurde. Die Säure selbst lehrten sie aus dem orangerothern Silbersalz durch Wasser darstellen, welches hierbei ein dunkles basischeres Salz abscheidet. Bengieser hat nachher auf Liebig's Anregung einige Bemerkungen über die Darstellung und die Eigenschaften der Ueberjodsäure mitgetheilt.

Fünf Jahre später publicirte ich eine Arbeit über die jodsauren Salze**), in welcher ich zeigte, daß jodsaures Kali beim Erhitzen kein überjodsaures Kali giebt, daß aber jodsaurer Baryt, Strontian und Kalk in der Glühhitze in Sauerstoff, Jod und basisch überjodsaure Salze zerfallen, und daß man ein solches Salz, z. B. das Barytsalz, auch durch Erhitzen von Jodbaryum mit Barymsuperoxyd erhält. Eine schon damals in Aussicht genommene specielle Arbeit blieb unvollendet, und es ist in den verflossenen 30 Jahren nur Langlois gewesen, der die überjodsauren Salze in einer im Jahre 1852 publicirten Abhandlung weiter verfolgt hat***). Langlois beschreibt zwar Salze von Ammoniak, Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, Zink, Blei und Kupfer, allein so unvollständig, daß seine Arbeit nicht als eine Er-

*) Pogg. Ann. 28, 514.

**) Ebendas. 44, 545.

***) *Ann. Chim. Phys.*, T. XXXIV. J. f. prakt. Chem. 56, 36.

gänzung des von den Entdeckern gegebenen schönen Materials zu betrachten ist.

Das Studium der überjodsauren Salze führt wider Vermuthen zu einer größeren Zahl von Sättigungsstufen, und ist hierdurch ebenso interessant, wie durch die Schönheit der Krystallformen mancher überjodsauren Salze und die Isomorphieverhältnisse, welche sich daraus ergeben.

Hyperjodate einwerthiger Metalle.

Kalisalze. Normales überjodsaures Kali, KJO^4 , bildet sich aus jodsaurem Kali, Kalilauge und Chlor. Es ist in 300 Th. Wasser löslich; seine Krystalle sind isomorph mit denen des überchlorsauren Kalis KClO^4 , seine Auflösung reagirt sauer. Halb-überjodsaures Kali, $\text{K}^4\text{J}^2\text{O}^9$, entsteht durch Auflösen von jenem in Kalilauge. Magnus und Ammermüller beschreiben es wasserfrei; ich habe stets große eingliedrige Krystalle erhalten, deren 9 Mol. Wasser schon über Schwefelsäure fortgehen.

Natronsalze. Normales, NaJO^4 , durch Auflösen des folgenden in Salpetersäure, krystallisirt sowohl wasserfrei in viergliedrigen Formen, als auch mit 3 aq. in ausgezeichneten rhomboëdrischen hemimorphen Combinationen. Das Wasser entweicht schon an trockner Luft. Halb, $\text{Na}^4\text{J}^2\text{O}^9 + 3 \text{ aq.}$, der Ausgangspunkt für die Entdeckung der Säure, ist fast unlöslich und verliert das Wasser erst bei 220° .

Silbersalze. Normales, AgJO^4 , orangerothe Quadratoktaëder, isomorph mit NaJO^4 , aus der Auflösung der folgenden in Salpetersäure krystallisirend, wird bekanntlich durch Wasser in $\text{Ag}^4\text{J}^2\text{O}^9$ und freie Säure zersetzt. Halb, $\text{Ag}^4\text{J}^2\text{O}^9$, fällt aus ziemlich stark sauren Auflösungen anderer Hyperjodate durch Silbersalze als grün-gelber krystallinischer Niederschlag, und krystallisirt aus verdünnter Salpetersäure in glänzenden gelben Rhomboëdern mit 3 aq., welche bei 100° entweichen. Schon durch heißes Wasser geht es in ein dunkelrothes Hydrat mit 1 Mol. aq. über, welches ein rothes Pulver giebt. Fünftel, Ag^5JO^6 , bildet sich wie das vorige, wenn die Flüssigkeit minder sauer ist. Es ist bis 200° unveränderlich und hinterläßt nach dem Erhitzen 87,4 pCt. eines Gemenges = $\text{AgJ} + \text{Ag}^4$.

Das Verhalten der Alkali- und Silbersalze beim Erhitzen kennen wir durch die Entdecker der Säure; ich füge blos hinzu, daß die Bildung von jodsaurem Salz im ersten Stadium der Zersetzung bei allen sich deutlich nachweisen läßt.

Ammoniaksalze. Normales, AmJO^4 , krystallisirt aus Lösungen, die freie Ueberjodsäure enthalten, in Quadratoktaëdern, welche denen des Natron- und Silbersalzes isomorph sind; es ist schwerlöslich, und reagirt sauer. Halb, $\text{Am}^4\text{J}^2\text{O}^9 + 3 \text{ aq.}$, schießt aus der neutralen oder freies Ammoniak enthaltenden Auflösung in rhom-

boëdrischen Krystallen an, isomorph mit dem gelben $\text{Ag}^4\text{J}^2\text{O}^9 + 3 \text{ aq.}$; es verliert bei 100^0 das Wasser, und giebt dann Ammoniak ab. Beide Salze detoniren bei etwa 180^0 mit Heftigkeit.

Hyperjodate zweiwerthiger Metalle.

Barytsalze. Normales, BaJ^2O^8 , existirt nur in Auflösung und wird durch Wasser, ähnlich dem Silbersalz, zersetzt. Halb, $\text{Ba}^2\text{J}^2\text{O}^9$, krystallinischer Niederschlag aus der freien Säure und Barytwasser oder den Alkalisalzen und einem Barytsalz. Enthält gewöhnlich 7 aq., seltener 6 aq., welche erst bei 300^0 vollständig fortgehen. Aus stark sauren Flüssigkeiten fällt es wasserfrei nieder. In der Glühhitze verliert es bei Luftausschluss $\frac{2}{3}$ des Jods und fast die Hälfte des Sauerstoffs und verwandelt sich in fünftel überjodsauren Baryt, $\text{Ba}^5\text{J}^2\text{O}^{12}$, der unschmelzbar ist. Hat die Luft beim Glühen Zutritt, so ist der Rückstand geschmolzen und enthält viel BaO und BaJ^2 . Löst man $\text{Ba}^2\text{J}^2\text{O}^9$ in Salpetersäure auf, so fällt durch Ammoniak eine weißse gelatinöse Masse; das Filtrat ist frei von Baryt, enthält aber Ueberjodsäure. Der Niederschlag ist entweder zweifünftel = $\text{Ba}^5\text{J}^4\text{O}^{19}$, oder dreiachtel-überjodsaurer Baryt, $\text{Ba}^8\text{J}^6\text{O}^{29}$, was sich kaum entscheiden läßt. Fünftel, $\text{Ba}^5\text{J}^2\text{O}^{12}$, ist der Glührückstand sowohl von jodsaurem als von halb-überjodsaurem Baryt, der dem Ag^5JO^6 entspricht, und der durch seine Beständigkeit in hoher Temperatur sich auszeichnet.

Strontiansalze. Normal, $\text{SrJ}^2\text{O}^8 + 6 \text{ aq.}$ bildet lösliche, sauerreagirende, wahrscheinlich eingliedrige Krystalle. Halb, $\text{Sr}^2\text{J}^2\text{O}^9 + 4 \text{ aq.}$ ist ein krystallinisches Pulver. Dreiachtel- und Fünftel-Hyperjodat bilden und verhalten sich ähnlich den Barytsalzen.

Kalksalze. CaJ^2O^8 ist wegen seiner Leichtlöslichkeit kaum rein zu erhalten; $\text{Ca}^2\text{J}^2\text{O}^9 + 9 \text{ aq.}$ bildet kleine in Wasser schwerlösliche Krystalle. Die übrigen verhalten sich wie die Barytsalze.

Magnesiumsalze. Aus der Auflösung von kohlenaurer Magnesia in etwas überschüssiger Säure scheiden sich zuerst basische Salze aus, zuletzt krystallisirt das normale, $\text{MgJ}^2\text{O}^8 + 10 \text{ aq.}$, welches ziemlich leicht löslich und sauer ist. Was sich vorher absondert, ist gewöhnlich halb-überjodsaure Magnesia = $\text{Mg}^2\text{J}^2\text{O}^9$; man erhält dasselbe Salz, wenn man die Auflösungen von Bittersalz und NaJO^4 eindampft, dann aber gewöhnlich mit Krystallen des letzteren gemengt. Es enthält 15 aq., die bei 200^0 fortgehen. Viertel-überjodsaure Magnesia, $\text{Mg}^4\text{J}^2\text{O}^{11}$, entsteht vorzugsweise, wenn man Ueberjodsäure mit kohlenaurer Magnesia sättigt, wobei sie krystallinisch niederfällt. Ich habe sie mit 6 und mit 9 aq. erhalten. Diese Salze hinterlassen beim Glühen MgO , mit wenig MgJ^2 .

Der starke krystallinische Niederschlag, welchen $\text{K}^4\text{J}^2\text{O}^9$ in Bittersalz erzeugt, während die Flüssigkeit sauer wird, besteht nicht bloß aus $\text{Mg}^2\text{J}^2\text{O}^9$, sondern enthält auch K, um so mehr, je concen-

trirter die Flüssigkeiten. Aus letzteren scheidet sich dann wohl KJO^4 ab. Der Vorgang ist noch näher zu untersuchen.

Zinksalze. Beim Behandeln von Zinkoxyd mit überschüssiger Ueberjodsäure löst sich wenig auf; das sich abscheidende weißse Pulver ist $\text{Zn}^2 \text{J}^2 \text{O}^9 + 6 \text{ aq.}$ Dagegen fällt normales überjodsaures Natron aus Zinksalzen Zweifünftel-Hyperjodat, $\text{Zn}^5 \text{J}^4 \text{O}^{19} + 14 \text{ aq.}$, welches frei von Na ist. Nimmt man jedoch $\text{K}^4 \text{J}^2 \text{O}^9$, so erhält man, wie bei Magnesiasalzen, Khaltige Niederschläge und eine saure Flüssigkeit.

Bleisalz. Aus salpetersaurem Blei fällt durch NaJO^4 weißes überjodsaures Blei, welches beim Trocknen gelblich wird, bei 200^0 $3\frac{1}{2}$ pCt. Wasser abgibt und röthlich erscheint. Es ist $\text{Pb}^3 \text{J}^2 \text{O}^{10} + 2 \text{ aq.}$, d. h. Drittel-Hyperjodat, wie schon Langlois gezeigt hat. In der Hitze giebt es Sauerstoff und Jod, und hinterläßt ein geschmolzenes Gemenge von PbJ^2 und PbO . Das Salz ist in Ueberjodsäure ganz unauflöslich.

Kupfersalz. Kupfercarbonat und Ueberjodsäure geben ein unlösliches schön grünes Salz, welches ein Fünftel-Hyperjodat ist, $\text{Cu}^5 \text{J}^2 \text{O}^{12} + 5 \text{ aq.}$

Das Mangan-, Eisenoxydul- und Kobaltsalz existiren nicht, es entsteht jodsaures Salz, während die Basen höher oxydirt werden.

Die vorstehenden Mittheilungen lehren folgende Salzreihen der Ueberjodsäure kennen:

- 1) Normale = $\overset{\text{I}}{\text{R}}\text{JO}^4$ und $\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{J}^2\text{O}^8$. K, Na, Am, Ag, Sr, [Ba, Ca], Mg;
- 2) Halb = $\overset{\text{I}}{\text{R}}^4\text{J}^2\text{O}^9$ und $\overset{\text{II}}{\text{R}}^2\text{J}^2\text{O}^9$. K, Na, Am, Ag, Ba, Sr, Ca, Mg, Zn;
- 3) Dreiachtel = $\overset{\text{II}}{\text{R}}^8\text{J}^6\text{O}^{29}$ } Ba, Sr, Ca, Zn;
- 4) Zweifünftel = $\overset{\text{II}}{\text{R}}^5\text{J}^4\text{O}^{19}$ }
- 5) Drittel = $\overset{\text{II}}{\text{R}}^3\text{J}^2\text{O}^{10}$. Pb;
- 6) Viertel = $\overset{\text{II}}{\text{R}}^4\text{J}^2\text{O}^{11}$. Mg;
- 7) Fünftel = $\overset{\text{I}}{\text{R}}^5\text{JO}^6$ und $\overset{\text{II}}{\text{R}}^5\text{J}^2\text{O}^{12}$. Ag, Ba, Sr, Ca;

Welcher Natur ist nun die freie Säure?

Die aus AgJO^4 erhaltene krystallisirte Ueberjodsäure verwittert über Schwefelsäure nicht, verändert sich auch bei 100^0 nicht, und ist, wie Langlois schon angegeben hat, H^5JO^6 . Aber schon bei 130 bis 135^0 zerfällt sie in Wasser, stark ozonisirten Sauerstoff und J^2O^5 . Ihr Verhalten giebt keinen Anhalt dafür, daß sie einen Theil Wasser als solches enthielte; ihr H spielt offenbar dieselbe Rolle, wie Ag im Ag^5JO^6 . Aber schwerlich wird man die Salze dieser Reihe als normale, die übrigen als saure betrachten. Wenn wir die sauer

reagirenden $\overset{I}{R}JO^4$ normale genannt, und danach die übrigen bezeichnet haben, so geschah dies nur wegen der Analogie mit $\overset{I}{R}ClO^4$ und $\overset{I}{R}MnO^4$, nicht aber, weil wir glauben, H^5JO^6 sei = $HJO^4 + 2 \text{ aq.}$, denn dafür fehlt der Beweis so lange, bis HJO^4 bekannt ist.

Die vorstehende Untersuchung sollte einen Beitrag zur Lösung der Frage liefern: in welcher Beziehung stehen die verschiedenen Sättigungsstufen einer Säure zu dieser selbst im concreten Zustande?

Es muß als ein Fundamentalsatz der neueren Chemie betrachtet werden, daß die drei Hauptklassen chemischer Verbindungen, Säuren, Basen und Salze, gleichartig constituirt sind, daß der Gegensatz der beiden ersten in den letzten dadurch aufgehoben wird, daß die Salzbildung das Resultat einer Wechselerzersetzung jener ist, bei welcher stets Wasser auftritt. Indem wir in den Säuren und den Basen Wasserstoffverbindungen erblicken, finden wir, daß der Wasserstoff der Säure seinen Platz austauscht mit dem Metall der Basis.

Nun giebt es eine Anzahl von Säuren, die wir als solche, d. h. im concreten (festen, flüssigen, gasförmigen) Zustande kennen. Ihre Salze sind in der That durch Austausch des Wasserstoffs gegen eine äquiv. Menge Metall entstanden.

		Mol.	Salz von $\overset{I}{R}$
Chlorwasserstoffs.	gasf.	HCl	RCl
Bromwasserstoffs.	-	HBr	RBr
Jodwasserstoffs.	-	HJ	RJ
Jodsäure	fest	HJO^3	RJO^3
Salpetersäure	flüss.	HNO^3	RNO^3
Ueberchlorsäure	-	$HClO^4$	$RClO^4$
Schwefelsäure	-	H^2SO^4	R^2SO^4
Selensäure	-	H^2SeO^4	R^2SeO^4
Tellursäure	fest	H^2TeO^4	R^2TeO^4
Phosphorsäure	-	H^3PO^4	R^3PO^4
Arsensäure	-	H^3AsO^4	R^3AsO^4

Aber die Mehrzahl der Säuren kennen wir nicht als solche im concreten Zustande, und zwar sind uns bei vielen nur die (oft leicht zersetzbaren) wässrigen Auflösungen bekannt: unterchlorige Säure, chlorige Säure, Chlorsäure, Bromsäure, die Polythionsäuren, Uebermangänsäure etc., während solche Lösungen nicht selten das Anhydrid in Gasform (schweflige Säure, Kohlensäure) oder in fester Form (Chromsäure, Vanadinsäure, arsenige Säure, tellurige Säure) liefern. Alle diese Säuren sind vorläufig hypothetische Körper, deren Zusammensetzung gleichwohl aus der ihrer Salze abgeleitet wird, z. B.:

Salze von $\overset{I}{R}$	
$RClO^3$	Chlorsäure . . . = $HClO^3$
$RMnO^4$	Uebermangansäure = $HMnO^4$
RNO^2	Salpetrige Säure . = HNO^2
R^2SO^3	Schweflige Säure . = H^2SO^3
R^2CrO^4	Chromsäure . . . = H^2CrO^4
R^2MnO^4	Mangansäure . . = H^2MnO^4
R^2CO^3	Kohlensäure . . = H^2CO^3

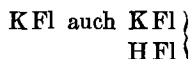
u. s. w.

Die Salze, welche den in concreter Form bekannten Säuren entsprechen, oder welche zur Ableitung des Säuremoleküls dienen, heißen normale Salze, allein sie sind nicht die einzigen, denn es ist eine alte Erfahrung, daß manche Säuren zur Bildung verschiedener Sättigungsstufen sehr geneigt sind, welche man als basische und saure bezeichnet, natürlich nur in Bezug auf die normale Salzreihe.

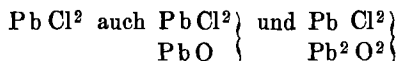
Bei denjenigen Säuren, welche vorzugsweise nur eine Salzreihe bilden, wird diese immer als die normale angesehen, und es wird Keinem einfallen, aus zweifach schwefelsaurem Kali, $K^2S^2O^7$, oder aus drittel schwefelsaurem Quecksilberoxyd, Hg^3SO^6 , besondere Schwefelsäuren $H^2S^2O^7$ oder H^6SO^6 abzuleiten, Jeder wird es natürlich finden, diese Salze als



zu betrachten, gleichwie neben



und neben



existiren.

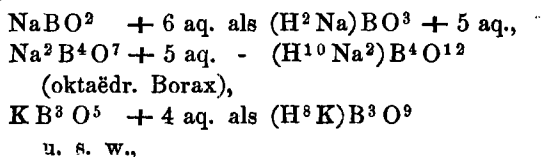
Wenn wir es aber mit einer Säure zu thun haben, deren Sättigungsstufen zahlreich sind, wobei keine entschieden überwiegt, so wird die Frage schwierig; sie wird es schon, wenn wir die Säure selbst im concreten Zustande kennen, noch mehr aber, wenn wir nicht sie, sondern bloß ihr Anhydrid kennen. In dieser Lage befinden wir uns in der That gegenüber sehr wichtigen Säuren.

Was wissen wir von den Säuren, deren Anhydride SiO^2 , SnO^2 , TiO^2 , MoO^3 , WO^3 etc. sind?

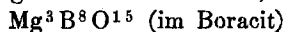
Löst man SeO^2 in Wasser auf, so krystallisirt ein Körper von der Zusammensetzung H^2SeO^3 . Er ist aber nicht selenige Säure, sondern bloß ein Hydrat des Anhydrids, $SeO^2 + H^2O$, und verliert das Wasser nach meinen Beobachtungen an trockner Luft. Die gallertartige Kieselsäure ist nach dem Trocknen an der Luft ein

höchst lockeres Hydrat von SiO^2 , aber niemals H^4SiO^4 oder H^2SiO^3 . Welche Sättigungsreihe der Silikate ist die normale, welche führt zur wahren Kieselsäure?

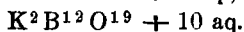
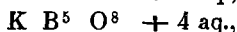
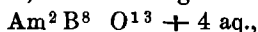
Die krystallisirte Borsäure, H^3BO^3 , kann nicht die wahre Säure sein, weil sie schon bei 100^0 sich in HBO^2 verwandelt, und weil ihr kaum irgend ein Salz entspricht. Auch erscheint es nach den vorliegenden Thatsachen nicht gerechtfertigt, die große Masse der borsäuren Salze als saure (Hhaltige) Salze der Säure H^3BO^3 zu betrachten, z. B.:



denn es giebt auch wasserfreie, wie



und solche, die zu wenig Wasser enthalten, wie



Mehr spricht dafür, daß die bei 100^0 getrocknete Säure HBO^2 die wirkliche Säure sei. Ihr entspricht eine Aethylverbindung und eine Reihe von Salzen $\overset{\text{I}}{\text{R}}\text{BO}^2$ und wahrscheinlich auch $\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{B}^2\text{O}^4$.

Aber auch dieser Säure entspricht nicht der Borax und die ihm analogen $\overset{\text{I}}{\text{R}}\text{B}^4\text{O}^7$ und $\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{B}^4\text{O}^7$, welche der bei 160^0 getrockneten Borsäure $\text{H}^2\text{B}^4\text{O}^7$ proportional sind. Ist dies nun die wahre Säure? Wäre dies, so enthielte die krystallisirte 5 Mol. aq., wovon 4 bei 100^0 fortgehen.

So könnte man aus jeder der 12 verschiedenen Sättigungsstufen eine besondere Borsäure ableiten, ohne daß damit irgend ein Beweis für ihre Realität geliefert wäre.

Sollen wir noch an Kieselsäure, Zinnsäure, Antimonsäure, Wolframsäure erinnern, deren Salze uns ebenso wenig Anhaltspunkte bieten für die Festsetzung des Säuremoleküls?

Man hat wohl geglaubt, diese Schwierigkeiten erklären zu können durch die Annahme von Säuremodifikationen. Indem man von den Silikaten $\overset{\text{I}}{\text{R}}^4\text{SiO}^4$ (Singulosilikate) ausging, und sie auf die (hypothetische) wahre Säure H^4SiO^4 bezog, leitete man die Silikate $\overset{\text{I}}{\text{R}}^2\text{SiO}^3$ (Bisilikate) von einer Säure H^2SiO^3 ab, welche man als eine Modifikation von H^4SiO^4 , durch Austreten von H^2O entstanden, sich dachte. So hat Weltzien die natürlichen Silikate auf 120 verschiedene Säuren bezogen. Kann dies irgend einen Sinn haben?

Die dem zweifach schwefelsauren Kali entsprechende Säure $H^2S^2O^7$ (Krystalle aus Nordhäuser Vitriolöl) nannte man eine Modifikation der Schwefelsäure $= 2H^2SO^4$ min. H^2O , und demgemäß mußte den Chromaten $K^2Cr^2O^7$ und $K^2Cr^3O^{10}$ eine Di- und Trichromsäure entsprechen. Dann müssen aber auch der Mineralturpeth Hg^3SO^6 oder das basische Wismuthsulfat Bi^2SO^6 Salze einer Säure H^6SO^6 sein; $Pb^2N^2O^7$ würde zu einer Salpetersäure $= H^4N^2O^7$ ebenso gut führen, wie die basischen Chromate $Pb^3Cr^2O^9$, Pb^2CrO^5 , Hg^3CrO^6 und Hg^4CrO^7 zu vier verschiedenen Chromsäuremodifikationen. Die folgenschwere Erfahrung, daß aus der Phosphorsäure durch Austreten der Elemente des Wassers wirklich neue Säuren hervorgehen, mit neuen Eigenschaften, neue Salze bildend, hat offenbar den Mißbrauch des Begriffs Säuremodifikation hervorgerufen, der auf solche Fälle beschränkt werden muß, wo er thatsächlich begründet ist.

Das Studium der Ueberjodsäure und ihrer Salze hat gezeigt, daß die concrete Säure hier eine ganz andere Beziehung zu den Salzen hat, als die Ueberchlorsäure zu den Hyperchloraten. Wirkt die Gruppe H^5JO^6 auf Basen, so tritt fast immer eine Spaltung und Wasserbildung ein, in einer Weise, die von der Natur und der Menge der Basen abhängt.

Man darf, wie ich glaube, ganz allgemein sagen: eine wirkliche Säure in concreter Form ist das H-Glied irgend einer ihrer Salzreihen, aber die Existenz eines solchen Gliedes scheint keine Nothwendigkeit zu sein, und viele Salze bilden sich lediglich unter dem Einfluß von Säureanhydriden und Wasser.

18. H. Wichelhaus: Ueber Phosphorverbindungen.

Das Aethylphosphorigsäurechlorür von Menschutkin (Ann. Chem. & Pharm. CXXXIX, 343) stellt sich als ein normales Mittglied des dreifach Chlorphosphors und des Phosphorigsäure-Aethyläthers dar, wenn man in Betracht zieht: 1) seine Zusammensetzung und Dampfdichte; 2) die gleichartige Bildung der beiden anderen Körper aus dreifach Chlorphosphor durch 1 und 3 Molecüle Alkohol; 3) den Umstand, daß die Erhöhung des Siedepunktes, die durch Eintritt von $1OC_2H_5$ bewirkt wird ($POCl_2C_2H_5$ 117^0 — PCl_3 $78^0 = 39^0$), annähernd 1 Drittheil der Differenz der Siedepunkte von $PO_3(C_2H_5)_3$ und PCl_3 ($192^0 - 78^0 = 114^0$; $\frac{114}{3} = 38^0$) beträgt.

Sofern man daher nicht geneigt ist, in dem Phosphorigsäure-Aethyläther die sämtlichen Valenzen der 3 O-Atome und der 3 C_2H_5 -Gruppen als von dem einen P-Atom gesättigt anzusehen, mit an-