

phosphorsaurer Talkerde Ammoniak lösen als wässriges Ammoniak allein. Der Verfasser schliesst aus seinen zahlreichen und sorgfältig ausgeführten Versuchen, dass die Molybdänsäure-Methode und die Kieselsäure-Methode von Berzelius die einzigen sind, wodurch man eine so vollständige Trennung der Phosphorsäure von Eisenoxyd erreichen kann, dass nur Spuren der Säure bei dem Oxyd bleiben. Eine ähnliche Reihe von Versuchen wurde darauf mit phosphorsaurer Thonerde unternommen. Das Salz wurde gerade wie das Eisenoxyd dargestellt, und hatte die Formel  $4 \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 5 \text{P}_2 \text{O}_5 + 58 \text{HO}$ , welche 32,78 pCt. Thonerde verlangt. Die dann mit Molybdänsäure ausgeführten Analysen ergaben 32,31 pCt., 32,39 pCt. und 32,36 pCt. Phosphorsäure. Es wurden dann drei Analysen nach der bekannten Methode von Berzelius mit Kieselsäure gemacht. Diese gaben fast genau dieselben Zahlen, nämlich 32,31 pCt., 31,28 pCt. und 32,35 pCt. Phosphorsäure. Endlich wurde die Methode von Fuchs probirt. Um aber die alkalischen Salze zu entfernen, wurde die Lösung nach der Trennung der Kieselsäure mit wenig concentrirter Schwefelsäure gekocht, und dann mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$  versetzt, worauf die weitere Trennung wie gewöhnlich geschah. Drei Analysen ergaben 32,71 pCt., 32,56 pCt. und 32,79 pCt. Phosphorsäure. Die Methode scheint daher empfehlenswerth.

#### 96. C. W. Blomstrand, aus Lund am 30. März.

Ihrem werthen Auftrage, eine Scandinavische Correspondenz zu übernehmen, zunächst was Schweden betrifft, Folge leistend, erlaube ich mir vorerst zu bemerken, dass ein schwedischer Bericht über Leistungen im Gebiete der Chemie ganz anderer Art werden muss, als diejenigen, die Ihnen von den grossen Kulturländern mit ihrem Reichtum an Chemikern und demnach auch an immer neuen Ergebnissen der chemischen Forschung zugehen. Eine speciell chemische Zeitschrift rein wissenschaftlichen Inhalts fehlt leider noch und ein wissenschaftlicher Verein, um die Arbeiten mit verschiedenen Vertretern der Chemie in nähern Zusammenhang zu bringen, wird wohl schon wegen der rein lokalen Verhältnisse lange nicht existiren. Es wird also die Aufgabe des Berichterstatters sein, das chemisch Bemerkenswerthe verschiedenerart zu sammeln und dann und wann ohne Anspruch an Regelmässigkeit der Correspondenz kurz zu relatiren.

Ich glaube, es wird dabei vor Allem wichtig, was die academische Dissertationsliteratur chemischen Inhalts bringt, genau zu beachten. Abhandlungen, in einer Sprache anderwärts so wenig bekannt, wie die schwedische es ist, geschrieben, bleiben leicht der grossen Leserwelt

gänzlich unbekannt und fallen nur zu oft am Ende der Vergessenheit anheim.

Ich mache also den Anfang mit einigen Untersuchungen, deren Ergebnisse in dieser Form mitgetheilt, so viel ich weiss, noch gar nicht in ausländischen Journalen erwähnt worden sind. Da es sich allerdings weniger darum handelt, Ihnen was Neues als überhaupt das Unbekannte mitzutheilen, so nehme ich keinen Anstand, auch Abhandlungen ziemlich alten Datums hier zu erwähnen.

Uebrigens möchte es mir erlaubt sein, hier und dort einige kurze Bemerkungen dem Berichte anzuknüpfen.

So liegt mir erstens eine Abhandlung von J. O. Rosenberg (Lund 1866, in die Acta Universitatis aufgenommen) über die Nitroschwefeleisenverbindungen vor.

Bekanntlich wurde diese eigenthümliche Klasse von Körpern von Roussin 1858 entdeckt und von Porczynsky 1860 weiter untersucht. Bei möglichst sorgfältigen und oft wiederholten Analysen hat Verf. wesentlich andere Resultate als seine beiden Vorgänger erhalten, aber doch nicht, und zwar eben deshalb nur um so weniger, zu einer wirklich erschöpfenden Auseinandersetzung des Gegenstands gelangen können.

Das „Binitrosulfure de Fer“ Roussin's oder das „nitroschwefeleisensaure Schwefeleisen“ Porczynsky's enthält also nach den Angaben der verschiedenen Chemiker:

	R—n	P—y	R—g
Fe . . .	37,00	39,90	38,70,
S . . .	35,20	21,04	18,52.
NO . . .	26,40	28 69	34,65,
H <sub>2</sub> O . . .	0,44(H)	8,22	7,56.
	99,04	97,85	99,43.

Der Schwefelgehalt, der am meisten differirt, wurde durch Verbrennen mit Soda und HgO bestimmt. Sieben Analysen S = 18,09 bis 18,99. Die übrigen, in anderer Weise ausgeführt, ergaben sämmtlich Verlust: 16,80 bis 17,06 und wurden nicht in Rechnung gebracht.

Die befriedigendsten Resultate in Bezug auf Stickoxyd wurden nach der Methode von Harconat, d. h. durch Ueberführen in NH<sub>3</sub> mittelst Zink und Eisen gewonnen. Sieben Analysen gaben 15,56 bis 16,74, medium 16,17 N, entspr. 34,65 NO. Dass der Stickstoff in dieser Form vorhanden ist, wurde durch vier Versuche nachgewiesen, wobei das durch Kupfervitriollösung abgeschiedene NO in Eisenchlorür aufgenommen und gewogen wurde. Gef. NO = 27,28 bis 33,06. Während von R—n die Formel Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 2NO + H<sub>2</sub>S, von P—y dagegen die Formel FeS, Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(NO)<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O gegeben wird, entspricht die Analyse R—g's der empirischen Formel Fe<sub>8</sub>S<sub>5</sub>(NO)<sub>10</sub> + 4H<sub>2</sub>O.

Die Darstellung (salpetrigs. Kali, Schwefelammonium und Eisen-  
vitriol), sowie die Eigenschaften lassen nicht der Annahme Raum, dass  
verschiedene Körper Gegenstand der Untersuchung gewesen sein

Von den durch Zersetzung mit Alkali entstehenden Körpern (wo-  
bei Verf. gegen P—y die Angabe R—n's durch Versuche bestätigt,  
dass das entweichende Gas Ammoniak ist), wurden das Kali- und  
Natronsalz untersucht.

Das Nitroschwefeleisenkalium enthält nach

	P—y	R—g
Fe . . .	23,73	23,50,
S . . .	17,87	14,68,
NO . . .	25,12	27,30,
K . . .	15,35	16,70,
H <sub>2</sub> O . .	16,50	17,28.
	<u>98,57</u>	<u>99,46.</u>

Der Schwefel wurde in sechs Versuchen bestimmt (14,39 bis  
14,95), der Stickstoff in drei (12,68—12,79), das Kalium in vier  
(16,24—17,15).

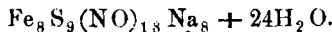
P—y schreibt hiernach:  $K_2S, Fe_2S_3(NO)_4 + aq$ ; die Analyse  
R—g's entspricht:  $Fe_8S_9(NO)_{18}K_8 + 19H_2O$ .

Das entsprechende Natronsalz enthält nach

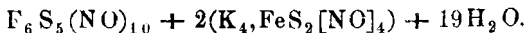
	R—n	R—g
Fe . . .	22,31	24,01,
S . . .	38,25	14,59,
NO . . .	11,95	28,67,
Na . . .	27,95	9,77,
H <sub>2</sub> O . .	—	22,83.
		<u>99,87.</u>

Die Zahlen R—n's sind nach seiner Formel  $Fe_2S_3(NO)_2, 3Na_2S$   
berechnet; allerdings wäre dabei auch das Wasser in Rechnung zu  
tragen. Die Uebereinstimmung würde doch keineswegs besser werden.

Den Resultaten R—g's entspricht die Formel



Verf. glaubt diese empirischen Formeln wenigstens in zwei Membra  
auflösen zu können, z. B. das Kalisalz:



Es entspräche der Zersetzung dieser Salze durch Säuren in die  
ursprüngliche Verbindung und einen neuen Körper. Die hübsch kry-  
stallisirenden rothen Salze, welche R—n als Producte dieses letzteren  
mit Schwefelalkalium beschreibt, konnte Verf. wenigstens nicht in be-  
stimmbarer Form erhalten.

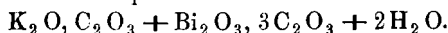
Ein Versuch, diese eigenthümlichen Substanzen rationell aufzu-

fassen, wäre in jeder Hinsicht verfrüht. Noch weniger lassen sich die Widersprüche der bis jetzt vorliegenden Angaben erklären.

In einer Abhandlung (mitgeteilt in Lund's Univ. Arsskrift 1867) beschreibt N. Svenssen folgende Salze des Antimonoxydes mit Oxalsäure:

- 1)  $\text{Sb}_2\text{O}_3, 2\text{C}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- 2)  $\text{K}_2\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3, 3\text{C}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- 3)  $3(\text{K}_2\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3) + \text{Sb}_2\text{O}_3, 3\text{C}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ;
- 4)  $\text{K}_2\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3, 3\text{C}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ;
- 5)  $3(\text{K}_2\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3) + \text{Sb}_2\text{O}_3, 3\text{C}_2\text{O}_3 + 2(\text{K}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_2\text{O}_3) + 5\text{H}_2\text{O}$ ;
- 6)  $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3) + \text{Sb}_2\text{O}_3, 3\text{C}_2\text{O}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ ;
- 7)  $\text{Am}_2\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3, 3\text{C}_2\text{O}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ ;
- 8)  $3(\text{Am}_2\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3) + 2(\text{Sb}_2\text{O}_3, 3\text{C}_2\text{O}_3) + 16\text{H}_2\text{O}$ ;
- 9)  $3(\text{Am}_2\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3) + \text{Sb}_2\text{O}_3, 3\text{C}_2\text{O}_3 + \text{Am}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_2\text{O}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$ .

Hierzu noch das entsprechende Wismutsalz:



Verf. glaubt hiermit, und zwar mit Recht, die Ansicht Peligot's, das Antimonoxyd wirke immer als Antimonyloxyd  $\text{Sb}_2\text{O}_2 \cdot \text{O}$ , widerlegt. Die überhaupt bei schwachen Basen und Säuren gewöhnliche Wechselung der Sättigungscapacität macht sich auch hier geltend.

Atomistisch aufgefasst, wären die genannten Salze etwa in folgender Weise zu formuliren:

- 1)  $\text{Sb} \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{H} \\ \text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \end{array}$ ;
- 2)  $\text{K} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Sb} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ;
- 3)  $\text{K}_3 \cdot \text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{O}_3 \cdot \text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $4\text{H}_2\text{O}$ ;
- 4)  $\text{K}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Sb} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ;
- 5)  $\text{Na}_3 \cdot \text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{O}_3 \cdot \text{Sb} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

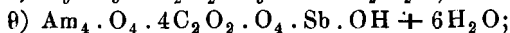
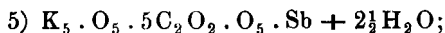
Diese Salze sind alle ganz normal und im Voraus zu erwarten. Dass jedoch die Antimonoxalsäure vorzugsweise (wie in 3 und 6) 3basisch wirkt, zeigt uns die Beständigkeit und die leichte Entstehung dieser Salze, gleichwie die entsprechenden 3basischen Salze des Antimonchlorides:  $\text{K}_3 \cdot \text{Cl}_3 \cdot \text{Sb}$ ,  $\text{Na}_3 \cdot \text{Cl}_3 \cdot \text{Sb}$ \*) am leichtesten zu erhalten sind. Das Salz 4) durch seine grossen, gut ausgebildeten Krystalle das am meisten ausgezeichnete von Allen, entspricht vollständig den

\*) Durch den Strich bezeichne ich mit Berzelius die Doppelatome.  $\text{Cl}$ ,  $\text{Fl}$  sind also die als 2atomige Amphide wirkenden Haloide.

Ueberhaupt finde ich es zweckmässig, die Zeichen das bedeuten zu lassen, was sie von Anfang an bedeutet haben. So fällt es mir nicht ein, statt  $\text{K}_2\text{O}, \text{SO}_3$ , wie es jetzt öfters geschieht,  $\text{K}_2\text{O}, \text{SO}_3$  zu schreiben. Während ich wie früher das , immer als Zeichen der Addition nehme, bezeichne ich mit dem die atomistische Bindung, und zwar um, wo es von Nutzen sein kann, die näheren Glieder des Ganzen bestimmter zu unterscheiden, wie z. B.  $\text{NH}_4 \cdot \text{Cl}$  statt  $\text{NH}_4; \text{Cl}$ ;  $\text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$  statt  $\text{HOH}$ .

Chlorsalzen:  $K_2 Cl_2 \cdot Sb Cl$ ,  $Ba \cdot Cl_2 Sb Cl$ . Das 1 basische Salz 2) wird durch Wasser zersetzt. Das entsprechende Chlorsalz  $K \cdot Cl \cdot Sb Cl_2$ , obgleich es allerdings existiren mag, scheint noch nicht dargestellt zu sein. Das Fluorsalz  $K Fl \cdot Sb Fl_2$  ist doch jedenfalls bekannt. In Betreff der noch übrigen Salze hindert natürlich nichts bei der additionellen Auffassung noch stehen zu bleiben. Die Existenz molecularer Verbindungsformen kann allerdings nicht geläugnet werden. Doch nehme ich keinen Anstand, den Versuch zu wagen, wenigstens die Salze 5) und 9), die sich ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisiren liessen, atomistisch zu formuliren.

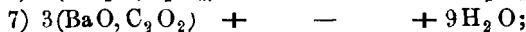
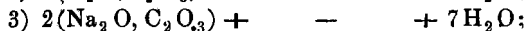
Es wäre etwa:



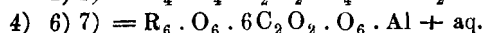
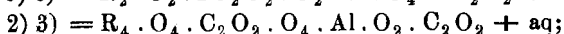
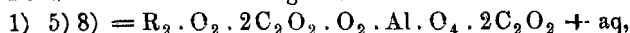
d. h. es wären Verbindungen des 5atomigen Metalles, was mir an sich nichts Befremdendes bietet. Das electro-chemisch schwach markirte Antimon könnte freilich auch in der dritten Sättigungsstufe mit Oxalsäure eine combinirte Säure geben, wodurch sich das positive Metall sättigt. Das Salz 5) setzte sich endlich aus der Mutterlauge nach 3 und 4) ab, zu deren Bereitung saures oxals. Kali mit Antimon-oxyd und Kalihydrat versetzt wurde. Es wäre möglich, dass sich in dem Oxyde eine kleine Menge der Säure vorfand. Uebrigens lässt sich die Möglichkeit solcher Verbindungen, wie die hier in Frage gestellten, leicht experimentell entscheiden.

Das Salz 8) wurde nur einmal erhalten und war nicht ohne Zersetzung löslich. Es lässt sich atomistisch nicht erklären, vielleicht ist es ein Gemenge.

In einer Abhandlung noch älteren Datums (Lund 1858) berichtet A. Z. Collin über oxalsaure Doppelsalze des Aluminiumoxydes, wovon er folgende dargestellt hat:



Es wären atomistisch ausgedrückt:



Die Aluminiumoxalsäure zeigt also die von vornherein anzunehmende Wechselung der Sättigungscapacität, entsprechend den Haloid-salzen:

$K_2 \cdot Cl_2 \cdot Al, Cl_4, (Mg \cdot O_2 \cdot AlO_2), K_4 \cdot Fl_4 \cdot AlFl_6, K \cdot F_6 \cdot Al(H_6 \cdot O_6 \cdot Al)$ .

Je kräftiger das negative Glied und je schwächer das positive, desto höher die Sättigungscapacität.

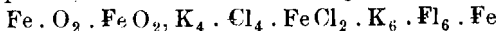
Gelegentlich der Beschreibung einiger neuen schwedischer Mineralien (Oefversigt af svenska Vetenskaps Akademiens Förhandlingar januari 1870) habe ich Anlass gefunden, von den bis jetzt bekannten negativen Salzen des  $FeS_3$  eine Zusammenstellung zu liefern, die ich auch hier erwähnen möchte:

- 1) Chalkopyrit . . . .  $Cu \cdot S_2 \cdot FeS_2$ ;
- 2) Wallerit . . . .  $Cu_2 \cdot S_4 \cdot FeS + Mg_2 \cdot O_4 \cdot (Fe, Al)O + 4H_2O$   
oder  
pos. A = Amphid:  $R_2 \cdot A_4 \cdot RA + 2H_2O$ ;
- 3) Pyrrhotin . . . .  $Fe_3 \cdot S_6 \cdot Fe$ ,  
Chalkopyrrhotin .  $Fe_2 Cu \cdot S_6 \cdot Fe$ ,  
Chalkomkilit . . .  $Cu_3 \cdot S_6 \cdot Fe$ ,  
Sternbergit . . . .  $Fe_2 Ag_2 \cdot S_6 \cdot Fe$ .

Die näheren Gründe, warum ich für den Pyrrhotin die Formel  $3FeS, FeS_3$  und nicht  $5FeS, FeS_3$  annehme, muss ich hier unberührt lassen. In Betreff des Wallerites erwähne ich nur, dass er mit dem Glanz und der Farbe eines wahren Kieses die Weichheit und das abfärbende Vermögen des Graphites verbindet. Der Chalkopyrrhotin hält die Mitte inne zwischen Eisenglanz und Kupferkies.

Der Wallerit mit 5,14 pCt.  $AlO_3$  dient mir zum besonderen Beweiss, dass man mit Recht in den Schwefelsalzen des Eisens  $FeS_3$  als Säure annimmt, was doch freilich nicht hindert, dass auch das einfach wirkende 4atomige Eisen des Eisenglanzes als negatives Glied eines Schwefelsalzes wirken kann.

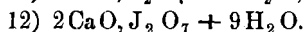
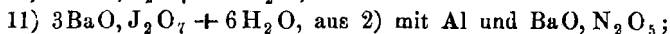
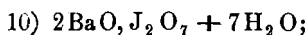
Es wiederholt sich indessen auch beim  $FeS_3$  die Wechselung der Sättigungscapacität, wie bei den Verbindungen



u. s. w.

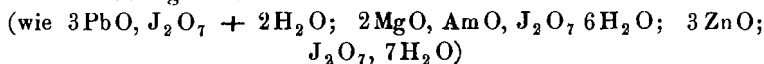
In einer akademischen Dissertation (Upsala 1869): „Ueber die Sättigungscapacität der Ueberjodsäure macht K. Ihre Mittheilungen über die Darstellung und die Analyse folgender Salze der genannten Säure:

- 1)  $2Na_2O, J_2O_7 + 3H_2O$ ;
- 2)  $Na_2O, J_2O_7 + 6H_2O$ , aus dem vorigen mit Salpetersäure;
- 3)  $3Na_2O, J_2O_7 + 2\frac{1}{2}H_2O$ , aus 2) zur heissen Natronlösung gesetzt;
- 4)  $K_2O, J_2O_7$ ;
- 5)  $2K_2O, J_2O_7 + 9H_2O$ , aus 4) mit alkoholischem Kali;
- 6)  $3K_2O \cdot J_2O_7 + 8H_2O$ , wie 5) nur mit der Kalilösung mehr conc.;
- 7)  $Am_2O, J_2O_7$ ;
- 8)  $Am_2O, J_2O_7 + 6H_2O$ ;
- 9)  $Li_2O, Am_2O, J_2O_7 + 7H_2O$ ;



In Bezug auf das von Fernlandh dargestellte 3 basische Silbersalz erhielt auch Ihre, wie vor ihm Rammelsberg, beim Kochen des gelben Salzes mit Wasser, so lange etwas gelöst wurde, das 5 basische  $5\text{Ag}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7$ , glaubt jedoch, es könne mit kaltem Wasser entstehen.

Aus den Ergebnissen seiner eigenen und anderer Untersuchungen zieht nun der Verf. den Schluss, dass die Ueberjodsäure entweder 1-, 2-, 3- oder 5 basische Salze giebt, und findet keinen Grund, warum Rammelsberg die 3 basischen

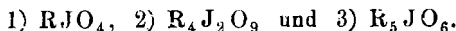


zu den zufälligen Gemengen rechnet.

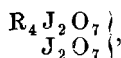
Es ist über die Sättigungscapacität der Ueberjodsäure viel gestritten. Giebt man mehrere zu, was sich kaum vermeiden lässt, kann man sich nicht darüber einigen, ob die eine oder die andere die normale sei.

Ich erlaube mir auch hier, obgleich ich aus eigener Erfahrung keine neue Belege zur Entscheidung der Frage zu bringen habe, einige beiläufige Bemerkungen beizufügen.

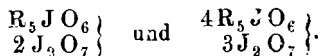
Rammelsberg stellt 3 Salzreihen als bis jetzt bekannt auf, nämlich:



Entweder ist nun die erste Reihe normal, dann die übrigen Salze basisch oder die zweite normal und dann die erste:



oder endlich ist, wie Langlois annimmt, die dritte normal, also die beiden anderen:



Ich glaube, die Sache lässt sich viel einfacher fassen.

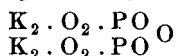
Dass die Säure, als Anhydrid genommen, Salze mit 1, 2, 3, 4, 5 Eqv. Basis u. s. w. giebt, nehme ich zunächst mit K. Ihre einfach als Ergebniss der Erfahrung.

Ebenso ist mir die Säure, weil es Thatsache ist, dass sie als Anhydrid der Formel  $\text{J}_2\text{O}_7$  entspricht, eine Säure des 7atomigen Jods.

Ist aber dem so, so muss die Säure, in so fern sie nur mit einem Atom wirkt, entweder 1-, 3- oder 5 basische Salze geben. Besitzt sie aber, wie so manche andere Säuren, das Vermögen, auch mit zwei durch Sauerstoff zusammengehaltenen Atomen zu wirken, so muss sie auch auf 2 At. Jod, 4 oder 8 At. Metall binden können; d. h. mit

anderen Worten: eine Säure  $J_2O_7$  muss, nach alter Ausdrucksweise, entweder 1-, 2-, 3-, 4- oder 5 basisch sein können. Nur die Erfahrung kann uns Auskunft geben, ob sie das eine, ebensowohl wie das andere, auch wirklich ist.

Es weiss Niemand, warum die Salpetersäure fast ausschliesslich mit dem 1atomigen Radicale  $NO_2$  als Säure wirkt, während bei der Phosphorsäure das eine Sauerstoffatom so ausnehmend leicht, so zu sagen, dem Säureradicale entschlüpft, um entweder amphogen wirkend 1. At des positiven Radicales oder zu gleicher Zeit 2 Phosphor- atome zu binden, oder warum man hier nur das eine Salz  $K.O.NO_2$ , dort aber, neben  $K.O.PO_2$  auch  $K_3.O_3.PO$  und



darzustellen vermag.

Es weiss ebenso wenig Jemand, warum die Ueberchlorsäure  $H.O.ClO_3$  vollständig der Salpetersäure entspricht, die Ueberjod- säure dagegen ebenso vollständig der Phosphorsäure.

Höchstens können wir sagen, dass wie z. B. bei den oben er- währnten Verbindungen von  $Sb$ ,  $Al$ ,  $Fe$ , bei den beziehungsweise schwächeren Säuren die schwankende Sättigungscapacität Regel zu sein scheint, so wie überhaupt bei den Elementen selbst die Mehr- atomigkeit eine in jedem einzelnen Punkte schwächere electrochemische Wirksamkeit voraussetzte.

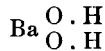
Es zeigt sich doch darin allerdings ein bemerkenswerther Unter- schied zwischen den sonst so ähnlichen Säuren  $P_2O_5$  und  $J_2O_7$ , dass bei der Ueberjodsäure die Beweglichkeit der Sauerstoffatome. (ausser des einen, das jedenfalls die Rolle des Säurebildens vertreten muss) noch bei weitem grösser ist, als bei der Phosphorsäure. Während diese erst nahe an Glühhitze das basische Wasser der Salze ent- weichen lässt, um mit veränderter Sättigungscapacität zu wirken, so verlieren die Salze von  $J_2O_7$  überhaupt bei weitem leichter ihren ganzen Wassergehalt.

Es ist doch dieser Unterschied ein ganz und gar relativer. Es wirkt überall im ganzen Bereiche der Chemie hier jene Temperatur zersetzend, dort eine andere. Die Beständigkeit entscheidet nicht über die Art der Lagerung, nur über die Festigkeit, womit sich die Atome binden.

Das Chlornatrium entlässt sein Wasser, wenn es über  $10^0$  er- hitzt wird, das Chlorcalcium hält bis zu  $200^0$  2 At. Wasser fest, und doch kann in beiden Fällen nur von Krystallwasser die Rede sein. Das Barythydrat erträgt starke Glühhitze ohne Wasser zu verlieren, das Hydrat der Magnesia brennt sich leicht wasserfrei, das Hydrat des Kupferoxydes braucht kaum erhitzt zu werden, um sein ganzes Wasser

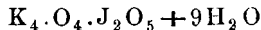


zu entlassen. Und doch bedenkt sich Niemand, die Art der Bindung überall in gleicher Weise aufzufassen. Man schreibt nicht hier:

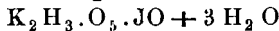


dort  $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ .

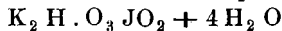
Dass z. B. das Salz  $2\text{K}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7 + 9\text{H}_2\text{O}$  schon unter  $100^\circ$  alles Wasser verliert, kann also nicht unbedingt zu der Formel



nöthigen. Es könnte ebenso gern

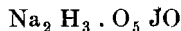


oder auch, und zwar noch näher dem Phosphorsalze entsprechend,



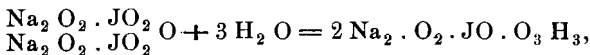
geschrieben werden.

Das Natronsalz  $2\text{Na}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$  verliert sein Wasser erst bei  $200^\circ$ . Es wären also hier noch stärkere Gründe die Formel

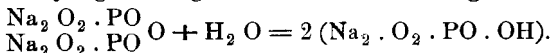


anzunehmen.

Weder R. noch J. konnte das wasserfreie Salz von Magnus und Ammermüller:  $\text{R}_4 \cdot \text{O}_4 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$  aus Lösung erhalten. Jedenfalls entstehen doch Salze der kombinierten 3-basischen Säure, wenn aus den Salzen mit 2 Äqv. Basis (seien sie 5- oder 3-atomig) das Wasser ausgetrieben wird. Wahrscheinlich gehen sie sogleich bei Behandlung mit Wasser in die Salze der einfach wirkenden über:



gleichwie die Alkalisalze der Phosphorsäure erst beim Kochen der Lösung in diejenigen der gewöhnlichen Säure übergehen:

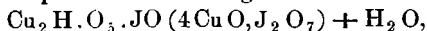


Das Kalisalz 5) von J. verliert alles Wasser schon bei  $100^\circ$ . Die Formel  $\text{K}_3\text{O}_3\text{JO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  wäre demnach allerdings wahrscheinlicher als:  $\text{K}_3\text{H}_2 \cdot \text{O}_5\text{JO} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Das entsprechende Natronsalz 3) entlässt sein Wasser erst bei  $180^\circ$ . Die Formel wäre also am ehesten:  $\text{Na}_3\text{H}_2 \cdot \text{O}_5\text{JO}$ .

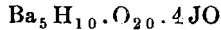
In beiden Fällen führt aber die Abscheidung des Wassers keine Zersetzung in Jodsäure hervor. Die Existenz der wasserfreien Salze der dreibasischen Säure  $\text{R}_3 \cdot \text{O}_3 \cdot \text{JO}_2$  ist über jeden Zweifel gehoben. Wären es additiv basische Salze, würde sich  $\text{K} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$  und  $\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$  bilden und nicht der ganze Wassergehalt verloren gehen.

Wenn das Kupfersalz von Langlois



was sehr wahrscheinlich ist, ohne Zersetzung sein Wasser abgibt, so würde auch von einer Säure  $\text{R}_8 \cdot \text{O}_8 \cdot \text{J}_2\text{O}_3$  die Rede sein.

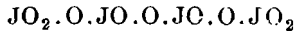
Wäre dasselbe auch mit dem Barytsalze  $5 \text{BaO}, 2 \text{J}_2 \text{O}_7 \rightarrow 5 \text{H}_2 \text{O}$  der Fall, so liesse sich sagen: aus dem 5atomigen Salze



entsteht das 10atomige  $\text{Ba}_5 \cdot \text{O}_{10} \cdot \text{J}_4 \text{O}_9$ .

Die vielen Silbersalze der verschiedenen Verfasser, wodurch sich die eine wie die andere dieser Formeln bestätigen liesse, brauchen wir nicht in Rücksicht zu nehmen.

Die Erfahrung berechtigt also vollkommen die theoretischen Voraussetzungen; die verschiedenen im Voraus als möglich anzunehmenden einfachen oder combinirten Sauerstoffkomplexe treten auch wirklich unter verschiedenen äusseren Bedingungen als Radicale auf, d. h. neben den 1, 3 und 5atomigen  $\text{JO}_3, \text{JO}_2, \text{JO}$  auch das 4atomige  $\text{JO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{JO}_2$ , das 8atomige  $\text{JO} \cdot \text{O} \cdot \text{JO}$ , das 10atomige



u. s. w.

Die Zersetzung durch Hitze führt die complicirteren Verbindungsformen herbei. Uebrigens lässt sich nicht verkennen, dass die Wechselung der Sättigungscapacität vor allem auf der electrochemischen Natur des positiven Radicals beruht.

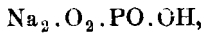
Je stärker das basische Glied einer salzartigen Verbindung positiv wirkt, desto mehr muss sich, wo möglich, die negative Kraft des sauren Gliedes verstärken.

Bei den mehratomigen Säuren lässt sich aber dies überhaupt in dreierlei Weise bewirken.

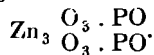
Entweder a) ändert sich das Radical nicht, nur macht sich die Basicität nicht vollständig geltend, indem ein Theil des hydratischen Wasserstoffs noch unvertreten bleibt, d. h. OH könnte zum Radicale gezählt werden. Oder b) ändert sich mit der Basicität des Radicals auch seine Atomigkeit, d. h. der Sauerstoffgehalt des Radicals vermehrt sich. Oder endlich c) polymerisirt sich die Säure.

Es ist nun das Verhältniss bei verschiedenen Körpern sehr verschieden. Was von Anfang an als Radical wirkt, ist, als solches, so zu sagen, ein mehr oder minder entschieden gegebenes.

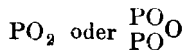
So wirkt z. B. bei der Phosphorsäure das Complex PO sehr entschieden als Radical. Das normale Natronsalz ist



das normale Zinksalz dagegen



Die Veränderung des Radicales zu



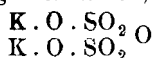
tritt nur bei der zersetzenden Einwirkung starker Hitze ein. Ein-

mal gebildet sind doch auch die Verbindungen dieser Radicale ganz haltbar.

Bei der Arsensäure scheint das 3atomige Radical noch unerlässlicher gegeben zu sein. Es giebt nur die erste Möglichkeit, die Basicität wechseln zu lassen.

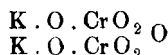
Die phosphorige Säure bietet den seltenen Fall einer Säure ohne Sauerstoff im Radicale. Aber zum Ersatz des sauermachenden Sauerstoffs muss ein At. OH unbedingt zum Radicale gehören. Die 3atomige Säure wirkt ohne Ausnahme zweibasisch:  $R_2 \cdot O_2 \cdot P \cdot OH$ .

Bei der Schwefelsäure ist dagegen das sauerstoffreichste Radical ein ganz unerlässlich gegebenes:  $K_2 \cdot O_2 \cdot SO_2$ ,  $K \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$  und das durch künstliche Zersetzung entstehende, in Lösung nicht haltbare



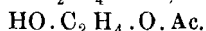
sind die einzig möglichen Variationen.

Bei Chromsäure, wo auch nie  $CrO$  als Radical wirkt, scheinen die s. g. sauren Salze gänzlich zu fehlen. Die Verbindung



gehört dagegen zur Regel, wie überhaupt die leichte Polymerisirung die Mehrzahl der Metallsäuren kennzeichnet.

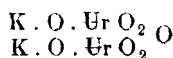
Beim Aethylen, um auch Körper dieser Art anzuführen, ist das normale Natriumsalz  $Na \cdot O \cdot C_2 H_4 \cdot O \cdot H$ , das normale Acetat



Bei keinem anderen Körper ist die Fähigkeit des Polymerisirens so entschieden ausgesprochen.

Das Aluminiumoxyd, das gleichwie das Aethylenoxyd vorzugsweise positiv wirkt, und zwar dann immer mit dem Elemente selbst als Radical. tritt als Säure nur mit Wasserstoff 6basisch auf:  $H_6 \cdot O_6 \cdot Al$ . Mit entschieden positiven Metallen muss sich das Radical durch Sauerstoff verstärken, wie in  $R_2 \cdot O_2 \cdot AlO_2$ , oder seltener, wie im Valleriite  $R_4 \cdot O_4 \cdot AlO$  Ersetzt sich der Sauerstoff durch das besonders kräftig negative Fluor, so kann sich die Sättigungscapacität erhöhen. Es wird hier wie es scheint nur die zweite Art der Wechselung in Anwendung gebracht.

Beim Uranoxyde  $UrO_3$ , das normal mit sauerstoffhaltigem und dennoch positivem Radicale wirkt, kann sich wiederum nur der dritte Fall geltend machen. Das Urannitrat ist  $UrO_2 \cdot O \cdot NO_2$ , das Kaliuranat



Bei der Ueberjodsäure endlich gehen die drei Veränderungsweisen so zu sagen in und durch einander. Je nach den verschiedenen chemischen und physikalischen Impulsen, der Art und der Menge der

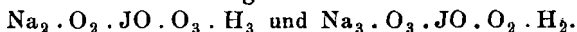
Basis, auf trockenem oder auf nassem Wege, bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur entstehen Salze verschiedenen Baues.

Im Hydrate, wo wir von vornherein die höchste Sättigungscapazität zu erwarten haben, ist die Säure unbedingt 5basisch. Die Formel  $H_5 \cdot O_5 \cdot JO$  ist hinreichend bewiesen. Es wäre nicht von Nöthen, den Diaspor zu kennen, um die Erfahrung, dass  $AlO_3$  normal zwei-basisch wirkt, verständlich zu machen. Es ist gar nicht nöthig das Hydrat  $H \cdot O \cdot JO_3$  zu entdecken, um die Erfahrung, dass  $J_2 O_5$  auch einbasisch wirken kann, zu bestätigen. H ist nur quantitativ, nicht qualitativ mit Kalium zu vergleichen. Nicht die vertretbare Wasserstoffmenge entscheidet über die Wirkungsart der Säuren, sondern nur die quantitative und qualitative Natur des Säureradicales \*).

$K \cdot O \cdot H + H_5 \cdot O_5 \cdot JO$  giebt  $3 H_2 O + K \cdot O \cdot JO_3$ . Das einbasische Kalisalz ist unter gewöhnlichen Umständen das einzig normale. Das Radical muss sich nach b) verändern.

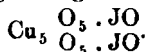
Beim Ueberschusse von Kali können noch 2 und bis zu 3 At. K angebonden werden. Man könnte glauben, die Veränderung wäre hier derselben Art. Das Radical wäre das unter den gegebenen Umständen möglichst sauerstoffreiche, d. h. die Säure wäre mit Kalium in wässriger Lösung höchstens 3 atomig:  $K_2 H \cdot O_3 \cdot JO_2$ ,  $K_3 \cdot O_3 \cdot JO_2$ .

Von Natrium werden normal 2 At. und höchstens auch hier 3 At. aufgenommen. Es fehlt nicht an Gründen zu der Annahme, dass sich in diesem Falle die Fünfatomigkeit bewährt. Die Salze wären:



Doch lässt sich bei den noch wasserhaltigen Salzen über die Art der Lagerung gar nichts Bestimmtes aussagen. Man kann sie nach Belieben 3- oder 5-atomig oder, weil sie mehr oder minder leicht und jedenfalls ohne Zersetzung das Wasser verlieren, wasserfrei gedacht, nach Fall c) zusammengesetzt denken.

$Cu \cdot O_2 \cdot H_2$  mit  $H_5 \cdot O_5 \cdot JO$  giebt das entsprechende Kupfersalz

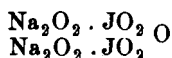


Das normale Natronsalz mit  $Na_2$  giebt zu einer Quecksilberlösung gesetzt das normale Quecksilbersalz mit  $Hg_5$ ; wie das normale Phosphorsäure-Salz mit  $Na_2$  das normale Quecksilbersalz mit  $Hg_3$ ; das Silbersalz  $Ag_5 \cdot O_5 \cdot JO$  ist das einzige, das der zersetzenden Einwirkung des Wassers widersteht.

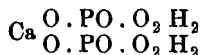
Nur bei Glühhitze entstehen die vollständig gesättigten Salze der starken Basen:  $K_5 \cdot O_5 \cdot JO$ ,  $Na_5 \cdot O_5 \cdot JO$ . Dass nur diese sich

\*) Ueberhaupt sehe ich keinen Gewinn durch die neue Ausdrucksweise: n-hydrioch statt n-atomig, allerdings ist nichts leichter, als Hydroverbindungen zu construiren, wo sie thatsächlich fehlen, aber es liegt auch der andere Ausweg sehr nahe, von der Atomigkeit ganz wegzusehen, weil es keine Hydrotypen giebt. Dass übrigens die wasserfreien Oxyde, mögen sie basisch oder sauer sein, schwächer wirken als die Hydrate, ist keine neue Erfahrung.

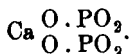
einigermaßen feuerfest zeigen, ist mir keineswegs fremd, und demnach auch, meiner Ansicht nach, gar kein Bedürfniss, statt  $\text{Na}_5\text{O}_5\text{JO}$ ,  $2\text{NaJ} + \text{Na}_2\text{O}_3$  zu schreiben. Es versteht sich leicht, dass die durch Vermittlung des Sauerstoffs an einander gebundenen Jodatome in



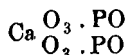
beim Erhitzen zerreißen. Die ungemaine Kraft der starken Basen, die an sich wenig beständigen Säuren vor Zersetzung durch Hitze zu bewahren, und zwar desto mehr, je vollständiger die Sättigung, ist hinreichend bekannt.  $\text{K.O.CO.OH}$  zersetzt sich in Wasser, Kohlensäure und das gesättigte Salz  $\text{K}_2\text{O}_2\text{CO}$ , das feuerfest ist. Das saure Kalksalz



gibt das wenigstens bei gewöhnlicher Glühhitze beständige einbasische Salz



Aber nur das Salz



(das Analogon von  $\text{Na}_5\text{O}_5\text{JO}$ ) widersteht sogar der mächtig zersetzenden Einwirkung des glühenden Kohlenstoffs.

In Folge hiervon liesse es sich allerdings sagen: der Erfahrung nach ist die Fünfbasicität bei der Ueberjodsäure das normale. Aber andererseits sind sämmtliche ihre Verbindungsformen in gleicher Weise als normal zu bezeichnen, wenn wir keinen Anstand nehmen, dem Jod selbst die Siebenatomigkeit, als ihrerseits einfaches Ergebniss der Erfahrung anzurechnen.

Bleiben wir bei den Wasserstofftypen als allein mustergültig stehen, so müssen wir auch fortwährend bei den rein empirischen Formeln stehen bleiben. Nur  $\text{RJO}_4$  ist normal. Die ganze Zahl der übrigen Salze nichts als in der eigenthümlichsten Weise moleculare Verbindungsformen.

Es möge mir entschuldigt werden, dass ich mich habe verleiten lassen, die Ergebnisse anderer Untersuchungen, worüber ich einfach zu berichten hatte, als Belege für einige früher von mir ausgesprochene Sätze in Bezug auf den nahen Zusammenhang zwischen den qualitativen und quantitativen Eigenschaften der Elementaratome zu benutzen.

97. C. Friedel, aus Paris den 30. März.

In der Sitzung der Academie am 14. März hat Hr. Sainte Claire Deville eine zweite Notiz über den Entstehungszustand ver-