

Bromsilber und Chlorsilber ausübt, die aber sicher noch leichter vor sich geht, wenn eine Zersetzung durch das Licht bereits eingeleitet ist. Jodsilber ist schwerer reduzierbar; daher gegen diese Entwicklungsmanier auch indifferenter.

Das Resultat der Versuche lässt sich im Folgenden kurz zusammenfassen:

1) Die photographische Empfindlichkeit von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber ist nicht bloß durch die Intensität und Farbe des Lichts, sondern auch wesentlich durch die Art der Entwicklung bedingt. Für saure Entwicklung und weisses Licht ist die Scala:

Jodsilber > Bromsilber > Chlorsilber¹⁾

für alkalische Entwicklung dagegen

Bromsilber > Chlorsilber > Jodsilber.

Bei farbigem Licht²⁾ (die Schatten der Körper sind stets farbig, weil das Reflexlicht, welches sie erhalten, von farbigen Körpern ausgeht) bleibt die Empfindlichkeitsscala bei alkalischer Entwicklung dieselbe:

Bromsilber > Chlorsilber > Jodsilber,

für saure Entwicklung aber wird sie bei Trockenplatten:

Jodbromsilber > Bromsilber > Jodsilber.

Es ergibt sich hieraus, dass Jodsilber in Trockenplatten, die man alkalisch entwickeln will, völlig überflüssig ist.

2) Bei nassen Platten und saurer Entwicklung erweist sich eine jodsilberreiche Mischung (5 AgJ + 1 AgBr) als die empfindlichste. Bei Trockenplatten sind bromsilberreichere Mischungen vorzuziehen.

3) Die Art der Präparation übt auf die relative Empfindlichkeit der drei Silberhaloidsalze, so weit meine Untersuchungen reichen, keinen wesentlichen Einfluss aus.

30. A. Basarow: Zur Frage über die Constitution der Ueberjodsäure.

(Eingegangen am 5. Febr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

In Nr. 1 dieser Berichte (VI., S. 2) findet sich die interessante Arbeit von J. Thomsen über das merkwürdige Verhalten der Ueberjodsäure. Eine Untersuchung derjenigen Verbindungen, zu welchen die allgemein angenommenen theoretischen Betrachtungen nicht gut passen, ist immer äusserst wichtig für den Fortschritt der Wissenschaft.

¹⁾ Das Zeichen > bedeutet hier „empfindlicher als.“

²⁾ D. h. bei Mangel an Violett und Indigo.

Doch scheinen mir die Schlussfolgerungen, welche Thomsen aus seinen Resultaten zieht, nicht folgerichtig. Seinen Ansichten über die Nothwendigkeit der Verdoppelung der Formel $H_5 IO_6$, über die Constitution der Ueberjodsäure und ihrer Salze, über die Vieratomigkeit des Sauerstoffs etc., kann ich nicht beistimmen. Dagegen hat Thomsen, wie ich glaube, den Weg zum richtigen Verständniss dieser Fragen selbst angedeutet in der Definition: die Ueberjodsäure ist vierbasisch und zehnatomig.

Am wahrscheinlichsten scheint mir folgende Ansicht über die Struktur der Ueberjodsäure.

Die Ueberjodsäure ist eine Verbindung des siebenatomigen Jodes mit einem Atom Sauerstoff und fünf Gruppen Hydroxyl. Ihre Molecularformel ist $H_5 JO_6$, ihre Strukturformel $(HO)_5 JO$. Von den 5 Hydroxylgruppen sind nur 2 Säurehydroxyle, die anderen 3 haben die Eigenschaften von Alkoholhydroxyle. Die Ueberjodsäure ist also 5-atomig, 2-basisch. Der Unterschied der Hydroxylgruppen kann durch folgende Formel ausgedrückt werden: $(HO)_2 JO(OH)_3$. In den normalen Salzen sind also 2 K, 2 Ag, etc. enthalten, bei ihrer Bildung entsteht die grösste Wärmeentwicklung. Aber auch die übrigen 3 Atome Wasserstoff können durch Metalle substituirt werden, ebenso, wie der Alkoholwasserstoff derjenigen organischen Säuren, für welche die Atomigkeit grösser ist als die Basicität. Die Zersetzbarkeit dieser basischen Salze durch Wasser würde wiederum an die Eigenschaften der Alkoholate erinnern. Saure Salze kann die Ueberjodsäure, wie es scheint, nicht bilden. Bei den Bedingungen ihres Entstehens erfolgt eine merkwürdige Zersetzung der Ueberjodsäure. Unter bedeutender Wärmeabsorption scheiden 2 Moleküle $H_2 O$ aus, und es entsteht das Salz einer Säure $(HO)JO_3$, welche zu der Ueberjodsäure in ähnlicher Beziehung steht, wie die Metaphosphorsäure zur Orthophosphorsäure, und welche man deshalb Metaüberjodsäure nennen könnte. Beim Erhitzen der neutralen überjodsäuren Salze erfolgt eine ähnliche Zersetzung. Das Silbersalz $(AgO)_2 JO(OH)_3$ verliert schon unter 100° 1 Molekül $H_2 O$ und geht in $(AgO)_2 JO_2(OH)$ über, aus welchem bei 200° , durch Ausscheidung von $H_2 O$ aus 2 Molekülen $(AgO)_2 JO_2(OH)$, das Salz einer Säure $(HO)_2 JO_2 \left\{ \begin{array}{l} O \\ (HO)_2 JO_2 \end{array} \right.$ entsteht, welche man als Pyroüberjodsäure bezeichnen könnte. In allen diesen Verbindungen ist das Jod siebenatomig.

Gegen diese Ansicht werden die Anhänger der constanten Valenz Vieles einzuwenden haben. Ich glaube aber, dass wir unsere theoretischen Vorstellungen den Thatsachen anpassen müssen, und nicht umgekehrt. Die Annahme der Mehratomigkeit der Haloide ist, wie

die ganze Atomigkeitslehre, nur ein Ausdruck nicht wegzuleugnender Thatsachen (Kämmerer, Pogg. Ann., 138, 414).

Vielen wird auch die Annahme der verschiedenen Bedeutung der Hydroxyle, die alle mit demselben Atom J verbunden sind, unannehmbar erscheinen. Wenn man aber von der Ansicht ausgeht, dass die Elemente zusammengesetzte Körper sind, und ihre Eigenschaften mit den Eigenschaften zusammengesetzter Gruppen und Radicale vergleicht, so erscheint die Verschiedenheit der Affinitätseinheiten polyvalenter Atome nicht nur möglich, sondern sogar sehr wahrscheinlich.

Kiew, den 21. Jan./2. Febr. 1873.

31. Victor Meyer und C. Wurster: Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe. Fünfte Mittheilung.

(Eingegangen am 6. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

In einer früheren Mittheilung über nitrirte Fettkörper wurde bereits des durch Einwirkung von Brom auf Natriumnitroäthan oder auf eine kalische Lösung von Nitroäthan entstehenden Bromproductes erwähnt,¹⁾ über dessen Zusammensetzung indess noch keine bestimmten Mittheilungen gemacht werden konnten, weil es nicht gelang, durch fortgesetzte Fractionirung ein reines Product zu erhalten. Das Rohproduct, ein nach Chlörpikrin riechendes, heftig zu Thränen reizendes Oel (die Fractionirung desselben ist eine äusserst belästigende Arbeit) destillirt zwischen 100 und 160° und wird durch anhaltende fractionirte Destillation in 2 Fractionen gespalten; die eine, von ca. 100—120° siedend, ist hauptsächlich unangegriffenes Nitroäthan; die zweite, um 150° siedend, wurde bei verschiedenen Operationen in verschiedenen Temperaturgrenzen aufgefangen, nämlich bei: 140—160°, 145—155°, 152—157°; ein wirklich constanter Siedepunkt wollte sich nicht zeigen. Brombestimmungen, mit diesen Fractionen ausgeführt, ergaben:

60,1 60,0 60,5 pCt. Brom

während Monobromnitroäthan 51,9, Dibromnitroäthan 68,66 pCt. Brom verlangt.

Hiernach konnte es kaum zweifelhaft sein, dass die höher siedenden Fractionen ein Gemisch von Mono- und Dibromnitroäthan seien, welche sich durch fractionirte Destillation nicht völlig von einander scheiden lassen. Wir haben nun, wie wir unten zeigen wollen, gefunden, dass es leicht ist, das Dibromnitroäthan ohne weiteres

¹⁾ V. Meyer und A. Rilliet, diese Ber. V S. 1081.