

war entstanden, herrührend von einer geringen Verunreinigung der verwendeten Orthotoluylsäure.

Vielleicht bildet sich Phtalsäure, resp. Nitroptalsäure durch Behandlung von Orthotoluylsäure mit einer mässig concentrirten Salpetersäure. Ich werde diesen Versuch bei Gelegenheit ausführen.

Göttingen, Januar 1874.

39. Julius Thomsen: Ueber die Basicität und Constitution der Jodsäure.

(Eingegangen am 28 Januar.)

Die grosse Aehnlichkeit, welche die drei Körper Chlor, Brom und Jod, sowohl im freien Zustande, wie auch in ihren Wasserstoff- und Metallverbindungen und ebenfalls in manchen organischen Körpern zeigen, liesse vermuthen, dass sie sich auch gegen Sauerstoff in ähnlicher Art verhalten müssten. In der That zeigt sich aber in dieser Beziehung ein grosser Unterschied zwischen Chlor und Brom einerseits und Jod andererseits. Zwar lassen sich die wichtigsten Säuren dieser drei Körper durch dieselbe empirische Formel, RO_3H , ausdrücken; aber diese Säuren zeigen doch in fast allen chemischen und physikalischen Beziehungen so grosse Unterschiede, dass das Molekül der Jodsäure kaum denjenigen der Chlor- und der Bromsäure analog gebaut sein kann.

1. Die Leichtlöslichkeit der Salze der Chlor- und Bromsäure, der Mangel an sauren Salzen und die Unmöglichkeit, das Anhydrid direkt aus dem Hydrat darzustellen deuten zweifellos auf den einbasischen Charakter dieser Säuren (wenn man überhaupt solche Säuren annehmen darf).

Bei der Jodsäure ist es aber ganz anders: die Mehrzahl der Salze sind sehr schwerlöslich; mit den Alkalien bildet die Jodsäure vorzugsweise saure Salze, und ihr Anhydrid lässt sich leicht direkt durch Erwärmung des Hydrats darstellen, — Eigenschaften, welche wir als charakteristisch für die mehrbasischen Säuren betrachten.

2. Die Jodsäure krystallisirt in rhombischen Krystallen und ist in der That isomorph mit den zweibasischen Säuren, Bernsteinsäure und Itakonsäure. Die krystallographischen Constanten dieser drei Säuren sind nämlich nach Hrn. Rammelsberg's kryst. Chemie die folgenden:

	a	b	c	
Itakonsäure	0.581	1	1.255	Baup, Schabus,
	0.590	1	1.281	
Jodsäure	0.589	1	1.190	} Rammelsberg.
Bernsteinsäure	0.574	1	$\frac{1}{2}$.1.197	

Zwischen den Salzen der Jodsäure und denjenigen der Chlor- und Bromsäure ist mir nur ein Fall von Isomorphie bekannt, nämlich diejenige der Bariumsalze; aber das Molekül dieser Salze muss wegen der Gegenwart von Barium zwei Atome der Haloide enthalten und erhält demnach dieselbe Zusammensetzung, man mag der Jodsäure das gewöhnliche Molekül oder das doppelte beilegen.

3. Die Affinitätsverhältnisse, sowie sie aus der Wärmetönung bei der Bildung der Säuren des Chlors, Broms und Jods sich herausstellen, deuten ebenfalls auf einen reellen Unterschied zwischen der Constitution der Jodsäure und derjenigen der beiden anderen Säuren. Ich gebe hier nach meinen Affinitätstafeln (Berichte VI, 1533) die Wärmetönung bei der Bildung wässriger Lösungen sowohl der Wasserstoff-, als der Sauerstoffsäuren dieser drei Körper.

R	(R, H, Aq)	(R, O ³ , H, Aq)
Cl	39320°	23940°
Br	28380	12420
J	13170	55710

Die Bildungswärme der Wasserstoffsäuren nimmt demnach mit der wachsenden Atomzahl des Radicals ab; dasselbe Verhalten zeigen die Sauerstoffsäuren des Chlors und Broms; aber das Jod zeigt in der Jodsäure ein ganz abweichendes Verhalten, indem die Wärmetönung gar mehr als das Doppelte derjenigen der Chlorsäure wird. Es zeigt sich dieses noch deutlicher aus der Differenz der Zahlen der beiden Säuregruppen.

Es ist nämlich

$$(R, O^3, H, Aq) - (R, H, Aq) = (RH Aq, O^3),$$

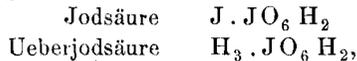
d. h. wenn die Wärmetönung der Wasserstoffsäure von derjenigen der Sauerstoffsäure abgezogen wird, resultirt die Wärmetönung, welche einer Oxydation entspricht, die die Wasserstoffsäure in die Sauerstoffsäure überführen würde. Nun ist nach den oben mitgetheilten Zahlen

R	(R H Aq, O ³)
Cl	— 15380°
Br	— 15960
J	+ 42540

Wenn demnach eine Lösung von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure durch freien Sauerstoff in die entsprechenden Sauerstoffsäuren sich überführen liesse, so würde die Wärmetönung in beiden Fällen gleich gross sein und zwar negativ, im Mittel — 58670°. Die Ueberführung der Jodwasserstoffsäure in Jodsäure wird aber von einer

um $42540^\circ + 15670^\circ = 58210^\circ$ grösseren Wärmetönung begleitet; es ist demnach einleuchtend, dass in dem letzten Falle ganz andere Reactionen stattfinden müssen, als im ersten, und dass der Jodsäure eine andere Constitution entspricht, als diejenige der Chlor- und Bromsäure.

4. Fasst man die Jodsäure nach dem hier Entwickelten als zweibasische Säure auf, indem man ihr gewöhnliches Molekül verdoppelt, dann zeigt ihre Formel eine eigenthümliche Uebereinstimmung mit derjenigen der Ueberjodsäure. Wir erhalten dann



d. h. es entsteht die Ueberjodsäure durch Substitution von drei Wasserstoffatomen an Stelle des einen Jodatoms der Jodsäure. Eine solche Substitution würde bei der anerkannten Trivalenz des Jods nichts Befremdendes darbieten.

Angenommen, es sei eine solche Ableitung der Ueberjodsäure berechtigt, dann würde das eigenthümliche Verhalten derselben gegen Basen natürliche Erklärung finden. Es behält die Ueberjodsäure den zweibasischen Charakter der Jodsäure bei, und die normalen Salze erhalten demnach eine dem Natronsalze

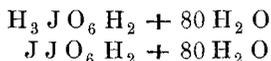


entsprechende Formel. Es umfasst diese Formel die grosse Gruppe der sogenannten Halb-Perjodate Rammelsberg's. Die durch Substitution anstatt des einen Jodatoms der Jodsäure eingetretenen drei Wasserstoffatome lassen sich aber auch durch Metall theilweise oder vollständig ersetzen, und es entsteht dadurch die grosse Anzahl von sogenannten basischen Salzen der Ueberjodsäure.

Ich habe schon früher entwickelt (Berichte VI, S. 2), dass die Wärmetönung bei der Neutralisation zu demselben Resultate führt, indem der Ersatz der ersten zwei Wasserstoffatome durch Natrium die normale Neutralisationswärme der Säuren giebt. (Man vergleiche auch meine Untersuchung über die Säuren des Phosphors und über die Arsensäure in Pogg. Ann. CXL, S. 90—114).

5. Schliesslich will ich noch an meine vor Kurzem in diesen Berichten mitgetheilten Untersuchungen über das specifische Gewicht und Volumen der Jodsäure- und Ueberjodsäurelösungen erinnern. Wird Ueberjodsäure in Wasser gelöst, so vergrössert sich das Volumen des Wassers constant um 60 Cubikcentimeter für jedes gelöste Molekül oder 228 Grm. Ueberjodsäure (indem $\text{H} = 1$ Grm.). Wird dagegen Jodsäure in Wasser gelöst, dann ist die Vergrösserung des Wasservolumens etwas stärker für die concentrirten, als für die verdünnten Lösungen; für jede 176 Grm. Jodsäure oder ein Mol. $\text{J} \text{O}_3 \text{H}$ variirt die Grösse von 34 bis 27 Cubikcentimeter, wenn die Wassermenge um 10 bis 320 Mol. steigt.

Der mittlere Werth ist aber gerade die Hälfte desjenigen, welcher einem Mol. Ueberjodsäure entspricht, und in der That findet man für die beiden Lösungen



genau dasselbe Volumen, nämlich 1499.9 und 1500.2, sodass bei dieser Wassermenge 1 Mol. Ueberjodsäure und ein Doppelmolekül Jodsäure genau dasselbe Volumen einnehmen. Bei grösserer Concentration ist das Volumen der Ueberjodsäurelösung etwas geringer, bei geringer Concentration etwas grösser, als die entsprechende Lösung der Jodsäure.

Nach dem Entwickelten darf man wohl annehmen, dass die Jodsäure eine zweibasische Säure ist, und dass ihr Molekül durch die Formel $\text{J}_2 \text{O}_6 \text{H}_2$ auszudrücken ist.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Januar 1874.

40. M. Traube: Zur Theorie der Fermentwirkungen.

(Aus einem Briefe an Prof. Hofmann; eingegangen am 31. Januar.)

In meiner Abhandlung „Theorie der Fermentwirkungen“ (Berlin 1858) erklärte ich die Wirkung der Hefe und ähnlicher Fermente durch ihre Anziehung zum Sauerstoff. Von dieser Erklärung ausgehend, vermuthete ich, dass auch anorganische, mit Anziehung zum Sauerstoff begabte Substanzen unter Umständen eine ähnliche Wirkung, wie Hefe, auf den Zucker müssten ausüben können. Eine Reihe von Versuchen mit derartigen Körpern bei verschiedenen Temperaturen führte in der That zu dem Ergebniss, dass Platin im Zustande feinsten Vertheilung, als Platinmohr, bei einer Temperatur von ca. 150—160° Zucker in wässriger Lösung spaltet. Es bildet sich einerseits reine Kohlensäure, andererseits ein flüchtiger, in seinem Geruch an Essigäther erinnernder Körper, der in Wasser reichlich löslich ist, durch Chlorcalcium in Form eines spezifisch leichteren Oeles daraus abgeschieden wird und mit Jod und Kali die bekannte Jodoform-Reaction zeigt.

Ohne Gegenwart von Platinmohr erleidet der Zucker in wässriger Lösung eine solche Spaltung nicht, sondern gibt bei einer noch höheren Temperatur (bei ca. 170—180°) ohne Gasentwicklung einen Niederschlag in Form schwach gebräunter, sehr dünner und darum häufig irisirender Häute, denen sich bei noch weiter gehender Erhitzung lösliche, tiefbraune, caramelartige Produkte beigesellen.

Für jetzt an der Fortsetzung der Versuche gehindert, hoffe ich, Ihnen doch in einiger Zeit Genaueres über die Spaltung des Zuckers