

Noch auf eine auffallende Farbenercheinung sei kurz hingewiesen. Die Lösung der Acetoximsäure in Alkalien ist farblos, die aller Isonitrosoacetone intensiv gelb. Da beide die gleiche stickstoffhaltige Gruppe enthalten:



so folgt, dass diese Gelbfärbung nur durch die gleichzeitige Anwesenheit von Acetoncarbonyl und Oximid bedingt wird. 2 Oximidgruppen, ebenso wie eine Oximid- und eine Carboxylgruppe gemeinsam [Isonitrosopropionsäureäther, der ja auch alkalilöslich ist] vermögen diese Farbbildung nicht hervorzurufen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

39. C. W. Blomstrand: Ueber die Sauerstoffsäuren des Chlors.

(Eingegangen am 20. Januar: verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit längerer Zeit mit anderen Fragen bezüglich des Verbindungswerthes beschäftigt, wurde ich neuerdings (im Jahresb. der reinen Ch. III, S. 5 nach Bull. acad. belg. 39, 882) mit einer Abhandlung von Walter Spring bekannt, in welcher meine Ansichten über die Chlorsäuren einer experimentellen Kritik unterworfen werden, die ich nicht gern ganz unbeantwortet lassen wollte. Wenn auch allerdings verspätet, dürfte doch die Antwort, die Sache selbst betreffend, noch jetzt in keiner Weise zu spät erscheinen. Der Stand der Dinge ist im hauptsächlichlichen derselbe geblieben. Die wichtige Valenzfrage ist jedenfalls noch nicht entschieden und immer noch stehen die Meinungen schroff gegen einander. Die Wissenschaft kann auch fernerhin 'nur daran gewinnen, dass sie sich gegen einander brechen dürfen.

Um zwischen der Ansicht Kekulé's und der meinigen zu entscheiden, behandelt der Verfasser Chlorate und Hyperchlorate mit PCl_5 , erhält aber nicht die Säurechloride, die nach meiner Auffassung entstehen sollten; ferner die Silbersalze mit Chlor, aber auch dann stimmen die Resultate damit nicht. Er schliesst also, dass »in den Säuren des Chlors die Chloratome identische Funktionen und Eigenschaften besitzen und demnach nicht mit Blomstrand angenommen werden kann, dass die verschiedene Natur der betreffenden Säuren von den verschiedenen Eigenthümlichkeiten der Chloratome herrühre. All-

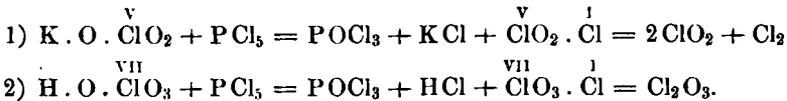
gemein könne hieraus ersehen werden, dass die Natur der Atome es nicht zulässt, dass diese mit verschiedener Atomicität funktionieren.

Es handelt sich also nicht nur um die Chlorsäure, sondern um meine ganze Auffassung von den Verbindungsgesetzen überhaupt, als wegen der gewonnenen Resultate unhaltbar.

Ich will betreffend diese nur sagen, dass ich, wenn mir die Frage gestellt worden wäre, wie meiner Ansicht nach die fraglichen Reaktionen verlaufen möchten, ohne Bedenken die Antwort gegeben hätte: Soweit man im Voraus urtheilen kann, der Hauptsache nach wie es die Versuche ergeben haben.

Wenn man, wie ich, die elektrochemischen Beziehungen in den Vordergrund stellt, kann man nichts anderes annehmen. Wenn ich im Voraus weiss, dass die prädisponirende Verwandtschaft des Kaliums (oder eines ähnlichen Metalles) unbedingt nothwendig ist zur Bildung der Chlorsäure, so muss ich es auch ganz natürlich finden, dass schon das Hydrat äusserst unbeständig ist. Im Hydrate liegt wohl das Salz seinem äusseren Baue nach vollständig fertig. $H.O.ClO_2$ entspricht $K.O.ClO_2$. Aber ein Salz im elektrochemischen Sinne des Wortes ist es doch nicht. Es fehlt dem Wasserstoff die zur Zeit nöthige Kraft zum Stabilmachen des Ganzen. Die Verwandtschaften müssen wohl eher anderen Gesetzen folgen. Die Forderung, dass auch das Anhydrid und das Chlorid sich darstellen lassen sollen, wäre unter solchen Umständen fast das unnatürliche fordern. In der relativ grossen Beständigkeit des Ueberchlorsäurehydrates sehe ich einen besonders kräftig sprechenden Beweis für die noch mehr wesentlich (in die Richtung des relativ Positiven statt entschieden Negativen) veränderten Eigenschaften des 7werthigen Chlors. Die Existenz des Anhydrides und Chlorides wäre hier allerdings eher möglich. Aber jedenfalls muss die leichte Zersetzbarkeit an sich gegeben sein.

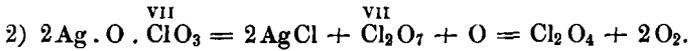
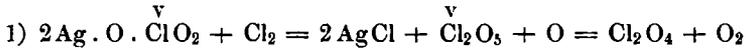
Zunächst würden also die PCl_5 -Reaktionen nach meiner Auffassung etwa in folgender Weise verlaufen:



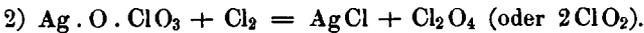
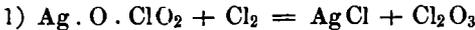
Es giebt nämlich gar keinen Grund anzunehmen, dass sich nicht die Atome von einer jeden Anregung, sogar seitens des Wasserstoffs, zur Sauerstoffsalzbildung befreit, am liebsten so ordnen, dass für sich bestehende, wenn auch immer wenig beständige niedere Oxyde entstehen. Schon das $NO_2.Cl$, wo doch Chlor an Stickstoff (wir vergleichen z. B. die Beständigkeit von $NH_4.Cl$) und nicht, wie hier, Chlor an Chlor gebunden ist, zeugt nicht von besonders fester Bindung.

Es wäre also dasselbe, wie das vom Verfasser gefundene.

Bezüglich der Silberreaktionen könnte man allerdings nach dem Beispiele der Salpetersäure a priori folgenden Verlauf als möglich voraussetzen:



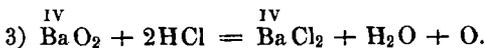
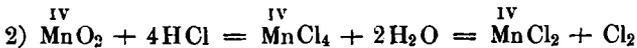
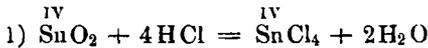
Hat sich aber wirklich gezeigt, dass nicht Sauerstoff und Tetroxyd, sondern einerseits Trioxyd, andererseits nur Tetroxyd entstanden ist, so ist also der Verlauf, wie der Verfasser angiebt, insofern ein anderer, nämlich:



»Es würde nach Blomstrand schwer zu erklären sein« (l. c.).
Keineswegs.

Es gehört dies zu den vielen Fällen, wo nur der Versuch zwischen zwei oder mehr a priori gegebenen Möglichkeiten entscheiden kann. Entweder ist eine gewisse Verbindungsform beständig oder sehr unbeständig oder sie existirt gar nicht.

Wir wollen z. B. aus den drei ähnlich zusammengesetzten Oxyden SnO_2 , MnO_2 , BaO_2 mit Salzsäure Metallchloride darstellen. Dem Versuche nach ergiebt sich folgendes:

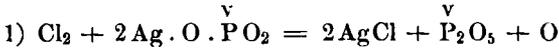


Wussten wir nun im Voraus, dass das Baryum ein sehr stark, das Zinn dagegen ein schwach positives Metall ist, während Mangan etwa in der Mitte zwischen beiden steht, und dass andererseits, in nahem Zusammenhang damit, nur von Zinn das Bioxyd die gewöhnliche Reihe von Salzen giebt, während das Bioxyd von Baryum gar nicht Salze mit Sauerstoffsäuren bildet, so könnten wir allerdings unsere wohl berechtigten Muthmaassungen über den Verlauf der Reaktionen, zu etwa denselben Ergebnissen hinzielend, aussprechen. Nur der Versuch entscheidet doch, dass das Mangan wenigstens insofern bestimmt vierwerthig wirkt, dass ein entsprechendes, wenn auch bei der geringsten Erhitzung zerfallendes Tetrachlorid entsteht, während das Baryumsuperoxyd schon beim ersten Angriffe des so ungemein kräftig salzbildenden (zu gleicher Zeit sehr stark negativen und einwerthigen) Chlors zur Zweiatomigkeit gerufen wird, und also von Anfang bis zum Ende nur 2 Moleküle Salzsäure in Reaktion treten. Nur Wasser und Chlor oder Wasser und Sauerstoff werden also, je nach der weniger

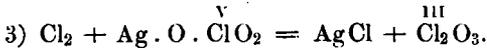
oder mehr entschiedenen Zweiwerthigkeit des Metalles, die Nebenprodukte.

Ich habe diese Beispiele absichtlich gewählt, als in jeder Hinsicht dem fraglichen Falle ganz entgegengesetzt.

Wir könnten des noch besseren Vergleiches wegen drei entsprechende Variationen wählen. Wir hätten etwa:



2) $\text{Cl}_2 + 2 \text{Ag} \cdot \overset{\vee}{\text{O}} \cdot \overset{\vee}{\text{N}}\text{O}_2 = 2 \text{AgCl} + \overset{\vee}{\text{N}}_2\text{O}_5 + \text{O} = \overset{\text{III}}{\overset{\vee}{\text{N}}}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$
oder wird ganz zersetzt;



Der Phosphor ist ein zu gleicher Zeit sehr entschieden säurebildendes und mehrwerthiges Element mit äusserst kräftiger Verwandtschaft zum aktiv radikalbildenden¹⁾ Sauerstoff. Chlor ist nur ganz nothgedrungen (durch den mächtigen Impuls eines Alkalimetalles) ein zur Entstehung eines Säureradikales dienendes und mehrwerthiges Element mit sehr schwacher Verwandtschaft zum Sauerstoff. Der Stickstoff hält in jeder Hinsicht die Mitte zwischen beiden. Das Anhydrid der Phosphorsäure ist sehr beständig. Die ganze zugeführte Chlormenge kann sich ohne weiteres mit Silber verbinden. Die Entstehung des Salpetersäureanhydrids ist jedenfalls möglich. Die Reaktion verläuft in derselben Weise. Später folgt doch die Bildung eines niederen Oxyds oder sogar die explosive Zersetzung des Ganzen sehr leicht. Das Anhydrid der Chlorsäure endlich existirt gar nicht. Die Wegnahme des basischen Silbers durch das zuerst wirkende Chloratom ist schon hinreichend, um das Ganze zu zerrütten. Das abgeschiedene ClO_3 kann nicht für sich existiren. Aber das andere freigemachte Chloratom ist eben was von Nöthen ist, um beiderseits in statu nascendi mit ClO_3 das niedere, für sich bestehende Oxyd¹ Cl_2O_3 zu geben. Wie bei BaO_2 nur 2 statt 4 Moleküle HCl , so nimmt hier nur 1 statt 2 Moleküle Silbersalz an der Reaktion Theil. Was dort durch das Hinzutreten eines kräftig negativen Radikales, wird hier durch die Wegnahme des für den Zusammenhang nöthigen positiven Radikales veranlasst. Die Valenz wird in beiden Fällen so verändert, wie es nach den obwaltenden Umständen am besten passt.

Um die Frage nicht unnöthig zu verwickeln, habe ich hier die Ueberchlorsäure nicht in Rücksicht genommen. Wie schon angedeutet,

¹⁾ Ich nenne so vor anderen Elementen den Sauerstoff (für saure) und den Wasserstoff (für basische Radikale) zum Unterschied von Kohlenstoff und anderen gelegentlich in derselben Weise wirkenden Elementen als passive Radikalbilder. Jene wären die Bausteine, diese der Grund, worauf das Gebäude des complicirten Salzmoeküls aufgebaut wird.

liesse es sich allerdings hier eher denken, dass bei ganz besonderer Vorsicht, Vermeidung von zu starker Erhitzung u. s. w., sich das Anhydrid als fester Körper mit dem Chlorsilber gemischt erhalten lassen könnte. Weil aber sehr wahrscheinlich bei der grossen Stärke der Säure eine ziemliche Hitze erforderlich ist, um die Reaktion einzuleiten, muss es auch sehr schwierig sein, die Zersetzung zu vermeiden. Da also aller Wahrscheinlichkeit nach nur negative Resultate zu erwarten wären, habe ich auch bis jetzt Anstand genommen, den vom Verfasser sicher mit aller Sorgfalt ausgeführten Versuch zu wiederholen.

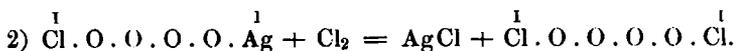
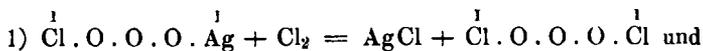
Es scheint mir überhaupt, dass der Verfasser vielleicht allzugrosse Ansprüche an die nach meiner Auffassung mehrwerthigen Haloide stellt, wenn er, obgleich sie ganz unerlässlich nur unter gewissen Bedingungen bestehen können, von ihren Verbindungen das Vermögen Angriffen zu widerstehen fordert, welche sogar gewisse, wie es ein jeder annehmen muss, ganz normal zusammengesetzte Kohlenstoffverbindungen nicht aushalten können. Wollte man z. B. Kaliumoxalat mit Phosphorsuperchlorid oder Silberoxalat mit trockenem Chlor behandeln, um über die Art der Bindung der Atome zu entscheiden, so würde man ja ebensowohl wie hier nur Zersetzungsprodukte erhalten, die über die ursprüngliche Art der Bindung nichts aussagen.

So nach meiner neuerdings von Vielen als unmodisch und veraltet angesehenen, aber, wie ich glauben darf, jedenfalls consequenten Auffassung.

Sehen wir nun zu, wie sich nach der vom Verfasser vertheidigten Ansicht die Verhältnisse gestalten sollten.

Beim Chlorate wie beim Perchlorate wird das Silber durch Chlor substituirt (l. c.) und daraus der Schluss gezogen, dass die Säuren so zusammengesetzt sind, wie es die Theorie fordert.

Die Reaktionsformeln des Verfassers wären, vollständig ausgeführt:



Die Reaktion wäre allerdings sehr einfach, aber nichtsdestoweniger höchst merkwürdig. Das Anhydrid der chlorigen Säure oder das jetzt gewöhnlich als Chlortrioxyd bezeichnete Cl_2O_3 , so wie die sogenannte Unterchlorsäure oder das Tetroxyd, Cl_2O_4 , werden sonst beide erhalten durch Zersetzung der Chlorsäure unter Wegnahme von Wasser und Sauerstoff. Weil sie sich hier durch einfachen Austausch von dem Metalle eines Chlorates oder Hyperchlorates gegen Chlor direkt bilden, wären sie also beide nichts als Chlorsalze, jenes der

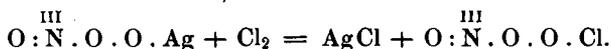
Chlorsäure, dieses der Hyperchlorsäure, dem bisher ziemlich allein-stehenden und auf ganz anderem Wege erhaltenen essigsäuren Chlor¹⁾ von Schützenberger (Compt. rend. 52, 135) völlig entsprechend. Man sollte dann erwarten, dass sich aus dem Anhydrid der chlorigen Säure und andererseits aus dem Chlortetroxyde ohne jede Schwierigkeit gewöhnliche Metallchlorate und Hyperchlorate zurückbilden lassen müssen. Beim essigsäurem Chlor geht es bekanntlich sehr leicht gewöhnliche Metallacetate (wie z. B. von Hg) herzustellen.

Man kann doch jedenfalls die erhaltenen Resultate auch in anderer Weise deuten, natürlich fortwährend der modern typischen Auffassung folgend. Man könnte glauben, aus Silberchlorat entstehe das Chlorid der Hyperchlorsäure, $\text{ClO}_3 \cdot \text{Cl}$, das sich mit Wasser sehr leicht zu der Säure selbst, $\text{ClO}_3 \cdot \text{OH}$, umsetzen müsste, was sich auch allerdings um so eher annehmen lässt, weil das Anhydrid der chlorigen Säure und das fragliche Chlorid der Hyperchlorsäure die ganz nämliche Strukturformel $\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}$ haben und also gar keine besondere Ursache einer Isomerie, und zwar einer so höchst merkwürdigen wie der in Rede stehenden, ersichtlich ist. In gleicher Weise würde die aus Silberhyperchlorat mit Chlor erhaltene Substanz, so wie das nach den gewöhnlichen Methoden dargestellte Chlortetroxyd, Cl_2O_4 , nichts anderes sein als das jedenfalls sehr interessante Chlorid, $\text{ClO}_4 \cdot \text{Cl}$, einer ganz neuen Säure $\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$. Besonders merkwürdig wäre doch allerdings eine solche Säure nicht, weil man keinen Anlass finden kann, warum sich die Sauerstoffkette nicht ganz beliebig ausrecken lassen sollte. Beim Kohlenstoff, wonach ja überhaupt die übrigen Elemente in Bezug auf ihre Verbindungsgesetze ohne jedes Bedenken beurtheilt werden, ist jedenfalls noch keine Grenze der Kettenbildung gefunden.

Aber noch merkwürdiger ist es doch — weil es sich hier nicht um Hypothesen, sondern um rein experimentelle Ergebnisse handelt — dass diese einfache Reaktion so ganz isolirt dastehen kann und nicht unter ähnlichen Umständen überall eintritt. Wollten wir also in derselben Weise über die Zusammensetzung der Salpetersäure den ent-

¹⁾ Beiläufig gesagt kann die Existenz dieses interessanten Körpers keineswegs als Beweis gegen die elektrochemische Auffassung angeführt werden. Dass sich $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ und $\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}$ zu 2 Molekülen $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}$ umsetzen, ist freilich von elektrochemischem Standpunkte aus viel weniger bemerkenswerth, als dass überhaupt der Körper $\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}$ für sich existirt. Das essigsäure Jod könnte sogar als ein sehr kräftiger Beweis für die elektrochemische Auffassung gerechnet werden. Das viel entschiedener zur Polyvalenz geneigte Jod hebt sich sogleich zur Dreiwertigkeit, um sich in der aufgedrungenen ungewöhnlichen Stellung besser finden zu können.

scheidenden Beweis suchen, so müssten wir allerdings hiernach die ähnliche Reaktion erwarten, nach der Formel:



Aber statt dessen wird hier wie überall sonst ein 1 Atom Sauerstoff — weshalb wissen wir gar nicht — aus der Kette losgerissen.

Statt NO_3Cl erhalten wir also $\text{NO}_2 \cdot \text{Cl}$ oder $\text{O} : \overset{\text{III}}{\text{N}} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}$, das sich mit einem zweiten Molekül Silbersalz zum Anhydride, $\text{O} : \overset{\text{III}}{\text{N}} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \overset{\text{III}}{\text{N}} \cdot \text{O}$, umsetzt. Ist also die fragliche Reaktion für die Chlorsäuren wirklich beweisend, so beweist sie auch, dass die Salpetersäure nicht so zusammengesetzt ist, wie man nach der Theorie annehmen muss.

Weil doch die grosse Mehrzahl der Fälle mehr bedeuten muss als ein ganz einzeln stehender, so möchten wir also auch nach der typischen Auffassung kaum der Annahme entgehen können, dass es sich hier nicht um einfache Substitution von Metall gegen Chlor unter Beibehaltung des früheren Baues des Ganzen, sondern um wahre Umsetzungsprodukte handelt. Was übrigens das Formelspiel mit den Sauerstoffketten betrifft, so könnte man fast glauben, es wäre nicht so ernstlich damit gemeint. Man operirt zum gewöhnlichen Gebrauch mit den empirisch geschriebenen Säureresten, gleichgültig, wovon sie eigentlich Reste sind, und macht sich nicht die Mühe, die an sich gegebenen Strukturformeln, wo sie gelegentlich angewandt werden müssen, in ihren Consequenzen zu verfolgen. Zur Zierde der Theorie, welche doch damit steht oder fällt, dienen sie jedenfalls nicht.

Ich kann schliesslich nicht umhin, obgleich allerdings gar spät, dem Verfasser meinen herzlichsten Dank dafür auszusprechen, dass er nicht die Mühe gescheut hat, in einem gewiss nicht unwichtigen Punkte die Berechtigung oder nicht Berechtigung meiner Auffassung ernstlich zu prüfen. Nur durch Wägen der Gründe für und gegen kann über die Wahrheit oder Nichtwahrheit einer Ansicht endgültig entschieden werden. Bis jetzt habe ich meinestheils nichts gefunden, was mich zweifelhaft machen könnte in Bezug auf die äusserst von Berzelius entlehnten Grundgedanken in meiner Auffassung des Sättigungsbegriffes als keineswegs ausschliesslich quantitativ, wie er es nach der aus den wenigen Wasserstofftypen hergeleiteten Theorie von Kekulé unbedingt sein soll und muss.

Ich möchte im Zusammenhang hiermit gelegentlich auch über die in so vielen Hinsichten besonders interessanten Jodsäuren einige Bemerkungen aussprechen dürfen.

Lund, December 1882.