Ueber die Sauerstoffsäuren des Jodes;

von

C. W. Blomstrand.

Wohl über wenige anorganische Säuren ist bezüglich ihrer Constitution und ihrer darauf beruhenden chemischen Wirkungsart so viel gesprochen worden, wie über die Sauerstoffsäuren des Jodes. Für die schlichte Auffassung der älteren Chemie gab es keinen Anlass zu wesentlich verschiedenen Meinungen, um so mehr aber für unsere moderne Wissenschaft, welche sich mit besonderer Vorliebe die Aufgabe stellt, die experimentell gefundenen Thatsachen nach gewissen theoretisch gegebenen Gesetzmässigkeiten zu beurtheilen.

Eigentlich bietet doch nur die von der Typentheorie aufgestellte und bis zur späteren Zeit ziemlich allgemein verbreitete Ansicht über die Sättigungsgesetze der Grundstoffe einer wirklich befriedigenden Deutung der Jodsäuren besondere Schwierigkeiten. So lesen wir z. B. in dem an der constanten Atomigkeit der neueren Typentheorie noch festhaltenden Handbuche von Roscoe und Schorlemmer bezüglich der Ueberjodsäure: „Die Perjodate sind sehr eigenthümliche Verbindungen.“ Ein Versuch, diese Eigenthümlichkeiten aus der Sättigungscapacität der Grundstoffe zu erklären, wird aus leicht einzusehenden Gründen nicht gemacht.

Seitdem ich schon vor geraumer Zeit mir zur Aufgabe stellte, den wahren Zusammenhang zwischen den sogenannten neueren chemischen Grundprincipien und den schon von Alters her, vor Allem von Berzelius gegebenen nachzuweisen, sind mir dagegen eben deshalb die Jodsäuren von ganz besonderem Werthe gewesen, weil sie in augenfälligster Weise rein thatsächliche Belege für diejenige Auffassung des Sättigungs-, sowie des Radicalbegriffes abgeben, welche, in nahem Anschluss an die älteren Ansichten, den apodictisch aufgestellten Forderungen der typischen Schule entgegentritt.

Um meine Stellung kurz anzugeben, muss ich in Bezug auf die allgemeinen Fragen Folgendes bemerken. — Ein jeder weiss, dass in der sogenannten elektrochemischen Schule allerdings nie weder von Typen noch von einer Sättigungscapacität der Grundstoffe ausdrücklich gesprochen wurde. Wenn aber auch bezüglich der älteren Chemie von diesen modernen Begriffen die Rede ist, so lässt sich ebenso gewiss sagen: die Typen waren Sauerstofftypen, die Sättigungscapacität wurde durch die Sauerstoffverbindungen normirt. Ein jedes Lehrbuch, dasjenige von Berzelius wie von Anderen derselben Richtung, bietet dafür Belege. Die Anordnung von den Verbindungen der verschiedenen Grundstoffe als Derivaten der immer zuerst angeführten Sauerstoffverbindungen ergab sich so von selbst naturgemäss, dass ein besonderer Lehrsatz darüber ganz unnöthig war. Ein solcher, in seiner ganzen folgeschweren Bedeutung hervortretend, wurde zuerst von Frankland 1852 ausgesprochen, als es ihm geglückt war nachzuweisen, dass auch die organischen Radicale, wenn sie mit anorganischen Grundstoffen in Verbindung treten, demselben Gesetze Folge leisten, welches sich in den einfachen Oxyden kund giebt. Wenn sich daraus unter Kolbe's Händen das Sättigungsgesetz des Kohlenstoffs entwickelte, so wurde in der Kohlensäure der Typus dieses vor Allem wichtigen Grundstoffes gefunden.

Die Theorie Gerhardt's, die Typentheorie im gewöhnlichen Sinne des Wortes, trat als Wasserstofftypentheorie gegen die älteren Ansichten in die Schranken. Wenn sich später aus den leitenden Typen auch auf dieser Seite das Sättigungsgesetz der Grundstoffe entwickelte, so lag es nahe, den Satz aufzustellen, dass nur die Verbindungen mit Wasserstoff (und ähnlich wirkenden Grundstoffen) für das Sättigungsvermögen massgebend sind. Der Sauerstoff wird ganz ohne Bedeutung, weil wir ihn auf dem Papiere als sich selbst bindend schreiben können. Von den Wasserstoffverbindungen giebt es aber nicht, wie es so oft mit den Sauerstoffverbindungen eintritt, mehrere desselben Grundstoffes. Man gewinnt also als Zugabe den gewiss hoch zu schätzenden Vortheil, dass die Sättigungscapacität constant und ein für

allemaal dieselbe ist. J_2O_5 ist ebensowohl wie HJ eine Verbindung des einatomigen Jodes.

Das Neue in dieser einseitig typischen Auffassung fängt doch jetzt schon an, nicht mehr neu zu sein, und die grosse Zahl der Chemiker, welche anfänglich derselben huldigten, scheint sich mit jedem Tage zu vermindern. Die Frage ist zu wichtig und in mancherlei Hinsicht noch zu unentschieden, um nicht immer noch zu gegenseitigen Auseinandersetzungen aufzufordern. So möchte vielleicht auch einmal der Tag kommen, wo man ernstlich darüber nachdenkt, ob nicht, wie ich es meistentheils immer als einfache Thatsache angesehen habe, die Sättigungscapacität der Grundstoffe ebenso unerlässlich eine qualitative wie eine quantitative Bestimmung in sich schliesse. Z. B. HJ und J_2O_5 sind allerdings Verbindungen desselben Grundstoffes, aber seiner ganzen chemischen Natur nach viel mehr verschiedener Art, als z. B. die allotropischen Formen gewisser Grundstoffe, welche meistens nur rein physikalische Unterschiede zeigen. Das einatomige Jod ist negativ, das mehratomige beziehungsweise positiv. Wer darauf keine Rücksicht nimmt, wird nie einen bestimmenden Grund dafür finden, dass die Wasserstoff- und Sauerstofftypen bisweilen (wie beim Schwefel) einander völlig widersprechen, bisweilen (wie beim Kohlenstoff) dagegen ganz zusammenfallen.

Noch ein anderer, hiermit in nächstem Zusammenhang stehender allgemeiner Begriff möge vorläufig betont werden, nämlich der den älteren Theorien entlehnte Begriff der Radicale. Es ist hinreichend bekannt, dass die Gerhardt'sche Typentheorie zunächst einfach als Widerlegung der Radicaltheorie von Berzelius auftrat, aber bald, um nicht in rein chemischer Hinsicht todt liegen zu bleiben, den alten Radicalbegriff nicht nur vollständig in sich aufnehmen, sondern auch wesentlich erweitern musste, und zwar so, dass in dieser Erweiterung des Radicalbegriffes (durch Gerhardt's Nachweis von den sauerstoffhaltigen Radicalen der Säuren) der vielleicht von Allen wichtigste rein chemische Vorzug der Typentheorie zu suchen war. Um die Consequenz zu bewahren, stellte man nun einerseits den theoretischen Satz

auf, dass die Radicale wohl dem Chemiker nützlich, aber „keine existirende Grössen“ sind, und suchte andererseits ihren Gebrauch soviel als möglich zu beschränken, indem man bezüglich der widerspänstigen Grundstoffe der anorganischen Chemie, wie es immer mehr zu Mode wird, ausschliesslich die rein empirische Schreibweise benutzte, und somit, und dies zur Zeit der organischen Structurchemie, einen jeden Versuch, die Constitution zu erörtern, von vornherein überflüssig erklärte. Ich habe meistentheils auch in Bezug auf die Radicale und die Aufgabe der chemischen Formeln in den Fortschritten der Wissenschaft während der letzten Jahrzehnte gar keine Ursache gefunden, meinen früheren Standpunkt zu verlassen, und sehe in den Radicalen, so wie man es von Alters her that, nur einfache Ergebnisse der Erfahrung. In Betreff der Jodsäuren erhebt sich also ferner die Frage: wie sind die Radicale zusammengesetzt, worauf ihre chemische Thätigkeit zunächst beruht?

Als erläuternde Beispiele für die Anwendung dieser allgemeinen Grundsätze führte ich in meiner „Chemie der Jetztzeit“ (1868 S. 264) auch die Jodsäuren an. Speciell die Uebersäure betreffend lieferte ich später in den Berliner Berichten (1870 S. 317) eine mehr ins Detail gehende Darlegung meiner Auffassung. Was dennoch den Wunsch bei mir rege machte, noch einmal zu dem Gegenstande zurück zu kehren, waren vor Allem die wichtigen Auseinandersetzungen von Julius Thomsen, wodurch nicht nur neue Thatsachen die Säuren betreffend, sondern auch neue Constitutionsformeln mitgetheilt wurden. Auf ganz anderen Principien fussend, als die von mir angenommenen, liessen sie sich nicht mit meiner Auffassung vereinigen. Dass ich meine diesbezüglichen Bemerkungen zurückhielt, wurde zunächst dadurch veranlasst, dass binnen kurzem zwei andere Chemiker die Vorzüge der älteren Anschauung hervorhoben, nämlich einmal Lothar Meyer¹⁾, welcher es allerdings noch nicht so weit gebracht hatte, dass er über ein entschieden 7-atomiges Jod sprechen konnte, aber doch durch Aufstellen

¹⁾ Ber. 6, 101.

von sogenannten Schablonen für Säurehydrate verschiedener Reihen der Hauptsache nach zu demselben Resultate kam, sodann Basarow¹⁾, welcher sich vollständig derselben einfachen Auffassung angeschlossen hatte, welcher ich in dem oben citirten Werke Ausdruck gab. (Dass hier von alkoholischen Hydroxylen gesprochen wird, wo bei mir einfach von Hydroxylen, welche sich der negativen Seite anreihen, die Rede ist, war natürlich kein Unterschied). In einem später aus besonderen Gründen veranlassten Aufsätze²⁾ über die Chlorsäuren, wo es sich natürlich wiederum um die Fünf- und Sieben-Atomigkeit des Chlors handelte³⁾, sprach ich meine Absicht aus, auch die Jodsäuren zu besprechen. Wenn ich jetzt endlich die Zeit angemessen finde zur Ausführung dieser Absicht, so geschieht es doch immer noch nicht ohne Bedenken, weil ich leider dabei nicht vermeiden kann, den Ansichten hervorragender Chemiker, denen ich nur sehr ungern entgegentrete, kritisch zu begegnen. Ich hoffe jedoch, dass man zu unterscheiden wissen wird zwischen den Bemühungen, einen auf feste Ueberzeugung gestützten wissenschaftlichen Standpunkt aufrecht zu halten, und den rein persönlichen Verhältnissen, die damit nichts zu thun haben.

¹⁾ Ber. 6, 92.

²⁾ Das. 16, 183.

³⁾ Der unmittelbare Anlass zu diesem Aufsätze war eine erst längere Zeit nach dem Erscheinen mir durch die Jahresber. d. reinen Chemie bekannt gewordene Abhandlung von Walter Spring, worin er zu Gunsten der Ansichten Kekulé's gegen meine Auffassung der Säuren als Verbindungen des mehratomigen Chlors aufgetreten war. Aus seiner brieflichen Antwort, die ich nachher das Vergnügen hatte zu erhalten, erlaube ich mir einige Sätze zu citiren: „Lorsque je soumis les acides du chlor à l'examen, que vous avez bien voulu rappeler, j'étais à la vérité convaincu de la constance absolu de l'atomicité“ . . . „Depuis ce temps je me suis convaincu par les travaux du laboratoire que rien n'était moins fondu que ma croyance.“ — Je me suis rapproché beaucoup dans mes idées de votre manière de voir“ etc. Das Anerbieten, die Antwort als „lettre ouverte“ in den Berichten zu publiciren, wurde meinerseits nicht benutzt. In diesem Zusammenhange will ich die Sache erwähnen als einen Beweis unter vielen anderen derselben Art, dass doch zuletzt die schlichten Thatsachen mehr bedeuten, als die schönsten Theorien.

Obleich ich mich eigentlich mehr mit der Jodsäure beschäftigt habe, fange ich doch mit der viel mehr besprochenen und zu gleicher Zeit von meinem Standpunkte gewissermassen noch leichter zu erklärenden Ueberjodsäure an.

1. Die Ueberjodsäure.

Für Berzelius wurde die Formel J_2O_7 dieser schon 1832 von Magnus und Ammermüller entdeckten Säure, seiner ganzen Auffassung gemäss, das unmittelbare Ergebniss der Analyse. Wegen ihres Verhaltens zu Basen heisst es (Lehrb. V. Aufl. 1, S. 598): „Es ist noch nicht entschieden, ob die Sättigungscapacität derselben $\frac{1}{7}$ oder $\frac{2}{7}$ von ihrem Sauerstoffgehalt beträgt, d. h. ob sie neutrale Salze mit 1 oder 2 Atom. Basis liefert. Sie verbindet sich offenbar vorzugsweise mit 2 Atomen.“ Die Säure war also am ehesten als zweibasisch ($2RO, J_2O_7$) zu betrachten. Aus dem Hydrate mit $5H_2O$ liess sich die Sättigungscapacität nicht herleiten.

Wenn Rammelsberg¹⁾ die Ergebnisse seiner eingehenden Untersuchungen über die Perjodate mittheilte (30 Jahre nach seiner ersten Abhandlung über dieselbe Säure), so hatte er sich schon so vollständig die neuere empirische Schreibweise angeeignet, dass sein Standpunkt in keiner Hinsicht mit derjenigen von Berzelius etwas gemein hatte. Das Hydrat H_5JO_6 wird allerdings als Analogon von Ag_5JO_6 anerkannt. „Aber schwerlich kann man die Salze dieser Reihe als normal, die übrigen als sauer betrachten“.²⁾ Wegen der Analogie mit $RCIO_4$ und $RMnO_4$ nennt er also „die sauer reagirenden“ RJO_4 oder $\overset{II}{R}_2JO_8$ normale, und demnach die übrigen basisch, wie das nach Berzelius neutrale $\overset{II}{R}_2J_2O_9$ oder $\overset{I}{R}_4J_2O_9$ halbbasisch, R_5JO_6 oder $\overset{II}{R}_5J_2O_{12}$ fünftelbasisch u. s. w. Worauf die Constitution der ver-

¹⁾ Ber. 1, 70.

²⁾ A. a. O. S. 73.

schiedenen Reihen beruht, wird nicht in Rücksicht genommen.

Bei seinen ebenso umfassenden, wie meisterhaft ausgeführten thermochemischen Arbeiten wurde J. Thomsen auch zur Frage über die normale Basicität der Ueberjodsäure geführt. Obgleich die Ergebnisse wohl bekannt sind, kann ich doch nicht umhin, sie hier kurz zusammenzufassen.

Die Neutralisationswärme von 1 Mol. der Säure wurde gefunden: für 1 Mol. KOH 5150°, für 2 Mol. 26590°, für 3 Mol. 29740°, für 5 Mol. 32040°.

Das Maximum liegt also bei 2 Mol. KOH, und ist fast genau das doppelte des sonst gewöhnlichen (für 1 Mol. KOH 13150°). Die Säure JO_6H_5 wird also zweibasisch, $\text{JO}_4\text{H}_3 \cdot \text{O}_2\text{H}_2$. „Da aber die drei restirenden Wasserstoffatome bei vielen Salzen sich durch Erwärmung leicht als Wasser entfernen lassen, und also nur schwach an die anderen gebunden sind“, wird die Formel verdoppelt geschrieben:

also Rammelsberg's Halbperjodaten entsprechend.

Durch die beigefügte Constitutionsformel:

wird nun näher angedeutet, wie die normalen Salze durch Substitution der vier Wasserstoffatome (rechts), die basischen dagegen durch Eintritt von Oxyden oder Hydraten anstatt der drei Wassermoleküle (links) entstehen, wobei bezüglich dieser nach Rammelsberg bemerkt wird, dass das eine stärker gebunden zu sein scheint (z. B. $\text{Ag}_4\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ scheidet schon weit unter 100° die zwei ab, das dritte erst bei 200°), was auch durch die Wärmetönungen bestätigt wird.

Was endlich die sauren Salze RJO_4 oder, wie es angenommen wird, $\text{R}_2\text{J}_2\text{O}_8$ betrifft, so findet das abnorme

Wärmephänomen bei Aufnahme des ersten oder bei der verdoppelten Formel der Säure der zwei ersten Moleküle KOH (unter augenscheinlicher Absorption von Wärme) darin ihre natürliche Erklärung, dass sich dabei das Doppelmolekül der Säure spaltet, indem „nicht nur die drei Wassermoleküle austreten, sondern auch aus zwei Hydroxylen sich ein Molekül Wasser bildet und ebenfalls von der Säure trennt“.

Es handelt sich nun zunächst darum, im Lichte dieser neuen oder meinerseits vordem nicht berücksichtigten That-sachen meine früher ausgesprochenen Ansichten, die Säure betreffend, auf ihre Stichhaltigkeit zu prüfen. •

Ich sage ganz einfach: Wie für die ältere Chemie die Analyse der verschiedenen Verbindungen zu dem Anhydride J_2O_7 führte, so ist es mir nach jetziger Ausdruckweise durch die unmittelbare Erfahrung rein experimentell bewiesen, dass das Jod in der Ueberjodsäure siebenatomig wirkt. In der Säure selbst, in einer jeden ihrer Verbindungen, mag man sie schreiben, wie man will, tritt diese Zahl augenfällig hervor. Man kann sie für unmöglich erklären, aber sie bleibt doch da, bis nach Austreiben von Sauerstoff eine niedere Zahl (5) in derselben Weise hervortritt.

Ich sage ferner: Das Hydrat enthält auf 1 Aeq. $J_2O_7 \cdot 5H_2O$, oder es ist atomistisch geschrieben H_5JO_6 . Andererseits kennen wir eine ganze Reihe von Salzen mit ebenfalls $5R_2O$ oder nach der Formel R_5JO_6 zusammengesetzt. Höher basisch ist kein Salz bekannt. Die Säure ist also höchst fünfbasisch, wie auch schon die Entdecker annahmen, und schreibt sich also atomistisch: $JO(OH)_5$ oder $H_5 \cdot O_5 \cdot JO$, wie die völlig gesättigten Salze R_5O_5JO . Oder, mit anderen Worten, wie wir es jetzt sagen können und sagen müssen, das Radical der Säure ist JO . D. h. von den 7 Sauerstoffatomen in dem gedachten Anhydride sind nur zwei mit der eigenthümlichen Festigkeit jedes an seinem Atome^{vii} des mehratomigen Grundstoffes (J) gebunden, dass sie sich nicht wie die übrigen beweglich zeigen und demnach als Bestandtheile des Radicals aufzufassen sind.

Aber die Sättigung ist nicht nur, wie wir es bis jetzt

angenommen haben, eine rein quantitative Bestimmung, es handelt sich nicht nur um die letzte Grenze der Verbindungsfähigkeit. Es fragt sich auch, was wird z. B. von einem Alkali erfordert, um mit dem negativen Theile des Ganzen das elektrochemische Gleichgewicht oder, wie es von Alters her hiess, die Neutralität herzustellen?

Berzelius nahm es, wie wir gesehen haben, als unzweifelhaft an, dass die Säure vorzugsweise zweibasisch ist. Ganz anders natürlich Rammelsberg, für welchen das Qualitative nicht mehr von irgend einer Bedeutung war. Die Säure wurde normal einbasisch, weil andere Säuren ähnlichen Baues nur einbasisch sind. Von Neutralität oder nicht Neutralität war keine Rede. Wer in fraglicher Hinsicht einfach die Erfahrung zu Rathe zieht, kann kaum umhin, zu derselben Ansicht, wie Berzelius, geführt zu werden. Das so leicht entstehende und sehr beständige Natriumsalz mit 2Na , das ebenfalls leicht gebildete, nur viel leichter durch Chlor zersetzbare Kaliumsalz mit 2K ¹⁾ sowie eine Reihe von Salzen anderer Metalle von demselben Metallgehalte, und zwar um so entschiedener, je stärker basisch das Metall ist, Alles das lässt erkennen, dass man beiden Seiten, der qualitativen und der ausschliesslich quantitativen, ihr gehöriges Recht giebt, wenn man die Ueberjodsäure als zweibasisch und fünfatomig bezeichnet, mit der allgemeinen Formel für die vorzugsweise normalen Salze: $\text{R}_2\text{H}_3 \cdot \text{O}_5 \cdot \text{JO}$ ^{VII}

oder, wenn man so will, $\text{R}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{JO}(\text{OH})_3$ ^{VII}. Man könnte sagen: die drei Hydroxyle brauchen bei Sättigung mit starken Basen nicht in Anspruch genommen zu werden, sie bleiben gewissermassen an der negativen Seite; während sie dagegen bei Einwirkung schwächerer Basen, bei welchen der elektrochemische Unterschied von Wasserstoff geringer ist, (mit stärkeren Basen nur bei der zwingenden Glühhitze), auch ihrerseits statt des Wasserstoffes Metallradicale eintreten lassen. Es wäre also das Ergebniss der gewöhnlichen chemischen Erfahrung nach dieser Art zu schliessen ganz das-

1) Vergl. Philipp, Ber. 1, 151.

selbe, wozu J. Thomsen durch seine thermochemischen Studien der Sättigungsphänomene gelangt ist.

Um so mehr tritt der Unterschied in der Auffassung hervor, wenn es sich darum handelt, die fehlende Uebereinstimmung zwischen Basicität und Atomigkeit (oder die verschiedene Wirkungsart der Wasserstoffatome) zu erklären, indem sie, von meinem Standpunkte aus in keiner Weise auffallend, andererseits zu der Annahme veranlasst, dass die Wasserstoffatome, weil sie verschieden wirken, auch verschieden gebunden sein müssen, oder bei verdoppeltem Molekül der Säure zum Theil als Hydroxyl, zum Theil als Wasser.

Zunächst bemerke ich hiergegen, dass die bei der Ueberjodsäure beobachteten Verhältnisse keinesweges allein stehen. Fast überall, wo das Radical einer Säure bei geringem Sauerstoffgehalte mehr als einatomig wirkt, begegnen wir ganz ähnlichen. Z. B. bei der Phosphorsäure, mit welcher der Vergleich sich, so zu sagen, von selbst darbietet, wird bei der Einwirkung von starken Basen augenscheinlich das dritte Wasserstoffatom mit geringerer Stärke in Angriff genommen, als die beiden anderen. Aus Natriumcarbonat treibt die Phosphorsäure in Lösung nur zwei Atome Natrium aus, und überhaupt entstehen vorzüglich leicht Salze, wie $\text{Na}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{PO} \cdot \text{OH}$, $\text{NaAm} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{PO} \cdot \text{OH}$ u. s. w.; Formeln, durch welche wir andeuten dürfen, dass die Phosphorsäure eine vorzüglich zweibasische, wenn auch dreiatomige Säure ist. Mit zwei alkalischen Atomen als Ersatz von Wasserstoff wird schon die Neutralität erreicht. Was darüber hinzukommt, ist überflüssig. Tritt dagegen eine schwächer wirkende Base ins Spiel, so wird das Verhältniss ein anderes. Gewöhnliches Na-Phosphat (mit 2Na) giebt bekanntlich mit Silbernitrat das dreibasische Salz $\text{Ag}_3 \cdot \text{O}_3 \cdot \text{PO}$, obgleich freie Salpetersäure dabei in der Lösung bleibt. Ganz, wie das zweibasische Natriumperjodat $\text{Na}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{JO}(\text{OH})_3$, wenn es, ohne vorhergehende Lösung in Salpetersäure, mit Silbernitrat behandelt wird, freie HNO_3 und fünfbasisches Silberperjodat $\text{Ag}_5 \cdot \text{O}_5 \cdot \text{JO}$ entstehen lässt.

Die phosphorige Säure entspricht vollständig der Phosphorsäure mit dem einzigen, wenn auch allerdings sehr wichtigen Unterschiede, dass das Radical auf der negativen Seite (P) gar keinen Sauerstoff enthält. Die Säure ist ebenfalls dreiatomig und zweibasisch, aber, wie es dem erwähnten Unterschiede sehr gut entspricht, unter allen Umständen. Insofern man mit der Formel auch der chemischen Thätigkeit Ausdruck geben will, ist die Formel $\text{H}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \overset{\text{III}}{\text{P}} \cdot \text{OH}$ die allein zulässige. Das dritte OH muss unbedingt als Verstärkung der negativen Seite dienen.

In ganz gleicher Weise wäre bei der unterphosphorigen Säure nach der bei obiger Voraussetzung allein gültigen Formel $\text{H} \cdot \text{O} \cdot \overset{\text{III}}{\text{P}}(\text{OH})$ ein Hydroxylsauerstoff als integrierender Theil des Säureradicales zu rechnen. Die Säure ist entschieden einbasisch.

Auch hier fehlt die Gelegenheit nicht, die Wärmetönungen bei der Sättigung mit Alkali zu vergleichen. In dem grossen Werke J. Thomsen's¹⁾, finden wir für die Orthophosphorsäure (A), die phosphorige (B) und die unterphosphorige Säure (C) folgende Zahlen:

Mol. NaOH	A	B	C
1	14829°	14832	15160
2	27078	28448	15275
3	34029	28940	—
6	35280	—	—

Die Wärmeentwicklung durch Verdrängen des dritten Wasserstoffatoms ist also bei der Phosphorsäure bedeutend geringer als das normale, bei der phosphorigen Säure verschwindend klein, während bei der unterphosphorigen schon mit dem ersten Atome die Grenze erreicht ist. Die der gewöhnlichen elektrochemischen²⁾ Erfahrung gemäss für die

¹⁾ Thermochemische Untersuchungen, 1, S. 177 ff.

²⁾ Ich brauche kaum zu sagen, dass ich mit diesem Ausdrucke nur die Thatsachen hervorheben will, welche Berzelius wegen der Analogien mit der Electricität durch seine electrochemische Theorie zu erklären suchte, d. h. den Gegensatz zwischen Positiv und Negativ und das Streben zum Ausgleichen desselben unter Bildung neutraler

drei Säuren aufgestellten Formeln bestätigen sich also in der augenfälligsten Weise.

In nächster Uebereinstimmung mit der Phosphorsäure und demnach auch mit der Ueberjodsäure könnten wir auch aus der organischen Chemie verschiedene Belege des in Rede stehenden Satzes holen. Z. B. die vieratomige Weinsäure $\text{H}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ ist gegen Natrium und Kalium entschieden zweibasisch, gegen Blei, Antimonyl u. s. w. auch vierbasisch (es wäre erst hier im eigentlichen Sinne des Wortes von alkoholischen Hydroxylen zu reden, vergl. oben). — Sogar das Wasser, die einfachste Sauerstoffsäure von Allen, könnte zuletzt als Beispiel erwähnt werden. Gegenüber den Alkalimetallen ist das Wasser eine sehr entschieden einbasische Säure. Das normale Kaliumsalz ist unzweifelhaft KOH. Wird aber das Kalium gegen Silber ausgetauscht, entsteht, um so zu sagen, das zweibasische Wassersalz Ag.O.Ag.

In der mehr oder minder leichten Substituierbarkeit der Wasserstoffatome einer mehratomigen Säure möchte also gar kein Grund vorliegen für die Annahme, dass dieselben nur theilweise als Hydroxyle gebunden seien.

Zu Gunsten der fraglichen Constitutionsformel der Ueberjodsäure ist aber noch eine andere Ursache besonders angeführt worden, nämlich dass von den fünf Wasserstoffatomen (nach einfach geschriebener Formel) bei vielen Salzen drei „sich durch Erwärmung leicht als Wasser entfernen lassen“. Doch auch dieser Umstand berechtigt in keiner Weise zu der Annahme, dass sie von vornherein als Wasser gebunden sind.

Verbindungen (Salze). Wenn wir auch zugeben müssen, dass uns der letzte Grund dieser Thatsachen ganz unbekannt ist, so kann wohl daraus nicht folgen, dass, wie man nur gar zu geneigt ist anzunehmen, auch die Thatsachen selbst bedeutungslos sind. Was würde wohl aus der ganzen Chemie, wenn das Verhalten von Sauer und Basisch in ihren verschiedenen Stufen nicht mehr da wäre? Das jetzt genauere Studium der Wärmetönungen hebt gewiss diesen Gegensatz nicht auf, erklärt ihn auch nicht, greift nur die Thatsache von einer anderen Seite an.

Aus nahe liegenden Gründen erwähne ich zuerst die am weitesten gehende und unter gewissen Umständen am leichtesten eintretende Zersetzung der Ueberjodsäure, wobei $\frac{4}{5}$ der ganzen Wasserstoffmenge, also auch die Hälfte des in jedem Falle basischen Wasserstoffes als Wasser austritt. Nach dem sehr interessanten, von Thomsen ausgeführten und ohne Zweifel ganz richtig erklärten thermischen Versuche tritt diese Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, wenn die Säure H_5JO_6 nur mit einem Moleküle Alkali gesättigt wird. (Nach derselben Art zu schliessen sollte ja eigentlich die Formel $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als Ausdruck für die normale Säure die natürliche Folge sein). Aus alter Erfahrung wissen wir, dass, nach der gewöhnlichen Darstellungsmethode aus Jodsäure durch Oxydation mittelst Chlor bei Gegenwart von Alkali, mit NaOH das normale Salz $\text{Na}_2\text{H}_3\text{O}_5\text{JO}$, mit KOH dagegen das fragliche Anhydrosalz KOJO_3 regelmässig erhalten wird. Mögen auch hier, wie sonst immer, die Löslichkeitsverhältnisse eine Rolle spielen, so lässt es sich doch kaum bezweifeln, dass nicht auch darin eine wesentlich bestimmende Ursache des verschiedenen Verhaltens zu suchen sei, dass das Kalium als positives oder basisches Radical entschieden stärker wirkt, als das Natrium. Nehmen wir mit Philipp an, dass auch hier zuerst das normale Salz (mit 2K) entsteht, so erklärt sich dadurch auch die leichtere Zersetzbarkeit durch Chlor. In jedem Falle lehrt uns die Erfahrung, dass Kalium besser als Natrium befähigt ist, nur mit einem Atome gegen die negativ wirkende Säure das Gleichgewicht zu halten. Die Kraftanstrengung bei der Reaction hat aber zur unerlässlichen Folge, dass der an sich schon lose Zusammenhang der Atome erschüttert wird, und anstatt des Hydrosalzes $\text{KOJO}(\text{OH})_4$ entsteht unter Austritt von Wasser das Anhydrosalz KOJO_3 oder, näher ausgedrückt, gemäss der Formel:

Dass, wie durch diese Formel besonders hervorgehoben wird, sämtliche Hydroxyle paarweise auftreten, möchte ganz

einfach die eigentliche Ursache des so ausnehmend leicht vor sich gehenden vollständigen Wasseraustrittes ergeben. Man könnte z. B. an das bekannte Factum erinnern, dass der Kohlenstoff unter gewöhnlichen Umständen gar nicht im Stande ist, gleichzeitig zwei Hydroxyle zu binden. Wo immer $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ sowie $\text{CO}(\text{OH})_2$ entstehen sollte, bildet sich Anhydrid ($\text{CH}_2.\text{O}$ oder $\text{CO}.\text{O}$) und Wasser. Der mit dem Kohlenstoffe so nahe verwandte vieratomige Schwefel giebt ebenso statt $\text{SO}(\text{OH})_2$ das Anhydrid $\text{SO}.\text{O}$ und H_2O . Das Bihydrat der Säure des sechswerthigen Schwefels $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ zeigt wohl unter gewöhnlichen Umständen grosse Beständigkeit, lässt sich aber nicht, wie z. B. das entsprechende Monohydrat der Stickstoffsäure $\text{NO}_2.\text{OH}$, ohne Zersetzung vergasen, und dies obgleich der Schwefel an und für sich den Sauerstoff viel stärker bindet, als der Stickstoff u. s. w. Dass in einem Moleküle, um so zu sagen, Alles schon zur Wasserbildung fertig steht, erleichtert augenscheinlich den Austritt von Wasser auf Unkosten zweier Hydroxyle.

Aber es war ja nur der Austritt von Wasser bei der Einwirkung von Wärme auf die normalen Salze, welche die Annahme von präexistirendem Wasser nach der Formel $\text{R}_4\text{J}_2\text{O}_9.3\text{H}_2\text{O}$ veranlassen sollte. Ich brauche kaum zu sagen, dass ich meinstheils ebensowenig in diesem besonderen Falle eine solche Annahme berechtigt finde.

Welche eigenthümliche Consequenzen würde nicht die allgemeinerere Anwendung eines solchen Grundsatzes mit sich führen! Z. B. das Thalliumhydrat verliert schon bei 100° Wasser und geht vollständig in Anhydrid über. Das Wasser sollte hier also in derselben Weise, wie das Krystallwasser, molekular gebunden sein. Die Formel des Hydrates muss verdoppelt und, anstatt TlOH , $\text{Tl}_2\text{O}.\text{H}_2\text{O}$ geschrieben werden. Aus ähnlichem Grunde wäre das Hydrat des Cupricums $\text{CuO}.\text{H}_2\text{O}$ statt $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zu schreiben, und überhaupt würden so, mit relativ wenigen Ausnahmen, die alten Formeln für die Oxyhydrate wiederum zur Geltung kommen, wenn auch allerdings darin in verschiedener Weise, dass sie jetzt den Rang und Werth von atomistischen Constitutions-

formeln beanspruchen sollten, wie es früher, wenn sie noch allgemein in Anwendung waren, nie in Frage gestellt wurde.

Wir bedenken uns bekanntlich nicht, das Thallium- und Kupferoxydhydrat in ganz gleicher Linie mit den Hydraten von Kalium und Barium zu stellen, wenn auch diese sogar starke Glühhitze ertragen, während jene schon unter 100° zersetzt werden. Wir finden das verschiedene Verhalten ganz natürlich, wenn wir im voraus mit der überhaupt sehr verschiedenen Verwandtschaft der vier Metalle zum Sauerstoff bekannt sind, indem es sich in Bezug hierauf mit gutem Grunde von Kupfer und Thallium sagen lässt, dass sie den natürlichen Uebergang zu den edlen Metallen bilden, bei welchen die Hydrate, wie von Ag und Hg, so gut wie vollständig fehlen können, die Oxyde aber bei blosser Glühhitze reducirt werden.

Wenn 2TlOH oder $\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ schon bei gelinder Erhitzung Wasser verlieren und zu den Oxyden Tl_2O und CuO übergeführt werden, so ist es nur das erste und eben wegen der Gegenwart von Wasserstoff besonders leicht vor sich gehende Stadium von Entbindung des Sauerstoffs. Die Oxyde ertragen starke Hitze, aber werden doch dabei in Gegenwart von reducirenden Substanzen viel leichter zersetzt, als die Oxyde der Alkalimetalle. Eine Zersetzbarkeit, die nur auf der Qualität der Atome beruht, lässt sich nicht in der Formel ausdrücken.

Aber natürlich treten wir dem vorliegenden Gegenstande viel näher, wenn wir mit Hydraten von Säuren und zwar auch hier vor Allem mit demjenigen der Phosphorsäure vergleichen. Durch starkes Erhitzen (240° bis 300°, Rose) geht das gewöhnliche Natriumphosphat unter Verlust von Wasser in Pyrophosphat über, nach der Gleichung:

Es fällt wohl jetzt Niemandem ein, wegen dieser Reaction in der Phosphorsäure bei verdoppelter Formel molekular gebundenes Wasser anzunehmen, gleichwie man früher, wenn auch aus ganz anderen Gründen, $2\text{Na}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ schrieb,

d. h. nach der jetzigen Schreibweise: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Zum Glück sind wir hier darüber einig, dass ein solcher Schluss nicht erlaubt ist.

Das analog zusammengesetzte Natriumperjodat wird bei etwas niedriger Temperatur (180° bis 220° , Rammelsberg) in ähnlicher Weise zersetzt. Weil sich aber hier drei Hydroxyle finden, die nicht bei dem Neutralisationsakte mitwirkten, bietet sich von selbst eine Theilung der Reactionsformel in die zwei folgenden dar:

(Bei dem leichter zersetzbaren Silbersalze lässt sich diese Theilung auch factisch besser verfolgen. Für die Hauptfrage ist natürlich nur das Endresultat von Bedeutung.)

Es möchte gewiss schwierig sein, einen hinreichenden Grund für die Annahme zu finden, dass das fragliche Perjodat, weil es etwas leichter zersetzt wird, nicht ebenso wie das Phosphat, ein gewöhnliches Hydrosalz einer mehrbasischen Säure darstelle, sondern von Anfang an so zusammengesetzt sein müsse, wie es den Zersetzungsprodukten beim Erhitzen entspricht, d. h. übrigens empirisch geschriebenen $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, also wiederum in vollkommener Uebereinstimmung mit der alten Formel $2\text{Na}_2\text{O}$, $\text{J}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$, nur in der neuen, in freieren Falten fallenden Tracht und mit bestimmtem Anspruch, die Lagerung der Atome anzugeben.

Denn was ist wohl natürlicher, als diese geringere Beständigkeit in Vergleich mit der Phosphorsäure, wenn man auf die so wesentlich verschiedene Stärke, womit Jod und Phosphor den Sauerstoff binden, gehörige Rücksicht nimmt. Wohl ist das Jod hier mehrwerthig (bis zu siebenatomig) und dem zu Folge auch, meiner Auffassung nach, mit bei weitem stärkerer Verwandtschaft zum Sauerstoff ausgerüstet, als wenn es, unter gewöhnlichen Umständen einatomig, selbst als negatives Glied salzartiger Verbindungen (als Haloid) fungirt, aber

hieraus den Schluss zu ziehen, dass in fraglicher Hinsicht zwischen mehrwerthigem Jod und mehrwerthigem Phosphor kein Unterschied obwaltet, wäre theoretisch gar zu weit gegangen und findet ebensowohl in der so leicht gewonnenen thatsächlichen Erfahrung keine Stütze. Bei der Säure des Jodes muss sich unbedingt eine grössere Beweglichkeit der schon in irgend einer Weise gebundenen Sauerstoffatome geltend machen. Schon eine geringere Hitze ist hinreichend, um die zur Wasserbildung mit dem Wasserstoffe erforderlichen Sauerstoffatome loszureissen, und, übrigens ganz wie bei der Phosphorsäure und in jeder Hinsicht vollkommen normal, entsteht auch hier ein Pyroanhydrosalz.

Andererseits muss aus dieser viel loseren Bindung der Sauerstoffatome ebenso natürlich folgen, dass dieses so entstehende Jodpyrosalz, wenn es in Lösung der Einwirkung von Wasser ausgesetzt wird, wiederum, aber, wie es die Verhältnisse jetzt veranlassen, in entgegengesetzter Richtung, eine Verrückung der Sauerstoffatome erleidet. Die Elemente von Wasser werden beziehungsweise leicht aufgenommen und das ursprüngliche Salz der Orthosäure ist wieder da. Wenn das nicht so wäre, sondern die Sauerstoffatome ebenso hartnäckig ihren einmal eingenommenen Platz behaupteten, wie es bekanntlich bei der Phosphorsäure zutrifft, so sollte auch hier die beim Erhitzen erhaltene Pyrosäure als eine ganz selbständige Säure zu bezeichnen sein. Aber leider ist das Verhalten kein anderes, als man Anlass genug hat, von vornherein anzunehmen. Gleichwie die Arsensäure, mit der in Vergleich mit dem Phosphor viel schwächeren Verwandtschaft des Arsens zum Sauerstoff, keine in Lösung beständige Pyrosäure giebt, so der Hauptsache nach auch bei der Ueberjodsäure, und die Möglichkeit, ohne Zersetzung im Uebrigen aus den neutralen Orthosalzen den ganzen Wasserstoffgehalt in Form von Wasser auszutreiben, ist nahezu Alles, was sich als Ergebniss der fraglichen Reaction anführen lässt.

In dem (S. 448) gegebenen Ausdrucke für diese Wasserabspaltung habe ich, wie es meiner Schreibweise sehr nahe liegt, die Reaction in zwei Phasen getheilt. Ich that es in

der besonderen Absicht, beiläufig auch damit ein Argument für meine Auffassung zu gewinnen, indem ich so die natürliche Erklärung geben wollte für den schon von Thomsen selbst (vergl. S. 439) hervorgehobenen, gewiss sehr bemerkenswerthen Umstand, dass in mehreren Fällen die Wasserabscheidung in zwei Stadien verläuft, indem das dritte Wassermolekül schwieriger abgesondert wird, als die zwei ersten (z. B. beim Silbersalze jenes bei etwa 200° , diese schon unter 100°). Aus meiner auf der Siebenatomigkeit

des Jodes basirten Formel $\text{Ag}_2\text{O}_2\text{JO}(\text{OH})_3$ folgt so gut wie von selbst, dass die zwei schon paarweise vorhandenen, an dem mehrwerthigen Atome gebundenen Hydroxyle sich besonders leicht in Form von Wasser absondern müssen. Es wäre nur ein anderer Fall desselben Reactionsverlaufes, als wenn im Salze $\text{KOJO}(\text{OH})_4$ die ganze Wasserstoffmenge sehr leicht, und zwar entschieden auf einem Male als Wasser wegfällt. Bei dem dritten noch rückständigen Hydroxyle müssen unbedingt zwei Moleküle des Salzes an der Reaction Theil nehmen. Eine relativ grössere Kraftanstrengung wird in Anspruch genommen, die Reaction ist träger und erfordert stärkere Hitze. Nehmen wir dagegen die Formel, wie sie nach Rammelsberg und Thomsen vorliegt, oder $\text{Ag}_3\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, so suchen wir vergebens nach einem bestimmendem Grund, weshalb das eine Wassermolekül nicht genau ebenso leicht wie das andere fortgeht. Sogar wenn wir nach dem Vorschlage Thomsen's die Formel so umschreiben und weiter ausführen, dass sie die gegenseitige Verkettung der Atome vollständig angeben soll (S. 439), wird uns auf diese besondere Frage gar keine Antwort gegeben. Wir sehen keinen Grund ein, warum nicht die drei Wassermoleküle, weil sie ganz in derselben Weise einem Sauerstoffatome angeheftet sind, auch mit derselben Leichtigkeit ihren Platz verlassen sollten.

Somit wäre auch die atomistische Constitutionsformel, welche J. Thomsen der Ueberjodsäure zugetheilt hat, zur Sprache gebracht worden. Obgleich ich keineswegs die Absicht habe, auf eine nähere Kritik derselben einzugehen, so

kann ich doch kaum vermeiden, auch darüber einige Worte beizufügen. Abgesehen von einer gewissermaassen freieren Anwendung des Sättigungsbegriffes (das Jod wird dreiwertig, der Sauerstoff vierwertig angenommen) ist doch die allgemeine chemische Auffassung, die zu jener Formel geführt hat, der Hauptsache nach ganz dieselbe, wie die für die typische Schule bezeichnende. Die Sauerstofftypen, um der Kürze wegen noch einmal diesen Ausdruck zu benutzen, werden nicht anerkannt, und demnach auch die nach freiem Belieben aufgeführten Kettenbauten als Beihülfe bei Formelconstructionen für die Sauerstoffverbindungen unumgänglich nothwendig. Das Jod, mag es nun ein- oder dreiatomig (wegen des JCl_3) sein sollen, wird für die Zusammensetzung der Ueberjodsäure ganz ohne Bedeutung, und wenn, wie es wohl kaum zu vermeiden wäre, dieselbe Schreibweise auch auf andere Sauerstoffverbindungen angewandt wird, bleibt überhaupt der oxydirte Grundstoff ohne jeden nachweisbaren Einfluss auf die Zusammensetzung der daraus abgeleiteten basischen und sauren Oxyde. Der leitende Ariadnefaden, welchen uns von Alters her die Zusammensetzung der Oxyde geboten hat, wird uns auch hier vollständig genommen. Dass die Phantasie des Formelconstructeurs freieren Spielraum erhält, ist wohl kaum als ein Vorthail zu betrachten.

In der Anwendung des vierwertigen Sauerstoffs (um die Erklärung der molekular gebundenen Wassermoleküle zu ermöglichen) zeigt sich am augenscheinlichsten, wie auch hier, wie für die specifisch neueren Richtungen überhaupt, die quantitative Gesetzmässigkeit der Atome theoretisch Alles bedeutet, ihre Qualität dagegen gar nichts. An die Sauerstoffatome wird sehr bequem alles Mögliche, wie es gelegentlich von Nöthen ist, angeklebt, wie z. B. statt drei Wasserstoffatome ein Atom dreiwertiges Jod (vergl. die Jodsäure). Was übrigens an und für sich die Vierwertigkeit des Sauerstoffs betrifft, so ist sie allerdings eben von meinem Standpunkte aus sehr wohl annehmbar. Bei der Schwefelgruppe, deren drei Elemente, insofern sie als Amphide wirken, dem Sauerstoffe vollständig nachahmen, gehört ja die Vierwertigkeit zur Regel. So zweifelte ich keinen

Augenblick über die Berechtigung der Annahme Jörgensen's, wenn er zur Erklärung seiner interessanten Beobachtungen in Betreff der Roseo- und Purpureosalze den, wie es wohl scheinen konnte, dreisten Satz aufstellte, dass Wasser in Form von OH_2^{IV} als integrierender Theil des Ganzen eingeht, und mir zuerst brieflich darüber Mittheilung machte. Aber wie ganz anders sind in diesem Falle die obwaltenden Umstände? Schon das Auftreten von NH_3^{V} in den gewöhnlichen Metallammoniaken bietet an und für sich darin etwas ganz Eigenthümliches, dass ein paarungerregendes Metall von Nöthen ist, um den Zusammenhang des Ganzen zu vermitteln. Wie z. B. SR_2^{IV} (R ein organisches Radical), CO^{IV} u. s. w. die Rolle des NH_3^{V} übernimmt, so kann es kein Wunder nehmen, wenn sich NH_3^{V} auch durch OH_2^{IV} vertreten lässt, wo das Metall entschiedene Verwandtschaft zum Sauerstoff hat und wo überdem, so zu sagen, zum Fertigstellen des ganzen Baues nur ein einzelner Baustein fehlt. Die Ueberjodsäure ist dagegen nach den in ähnlichen Fällen ganz gewöhnlichen Methoden durch Oxydation von Jod entstanden, und es fehlt jeder Grund, sie als eine ganz allein stehende Erscheinung zu betrachten. Wenn aber demnach der Sauerstoff, wie sonst überall in den sauren Oxyden, einfach als Amphid und Radicalbilder wirkt, so ist die gewöhnliche Sättigungscapacität derselben damit auch gegeben. Was endlich die besondere Annahme betrifft, dass sich molekular gebundenes Wasser (Krystallwasser) gegen Metalloxyde austauschen lässt, so will ich ebensowenig von vornherein die Möglichkeit eines solchen Austausches leugnen. Es giebt z. B. gewisse Mineralkörper, bei welchen eine solche Annahme kaum zu entbehren ist. Aber was nach unserer ganzen chemischen Erfahrung nur in seltenen Ausnahmefällen vorkommt, sind wir nicht berechtigt, ohne weiteres zur Regel zu erheben.

Der eingehende Vergleich mit den Ansichten anderer Chemiker, welcher hiermit beendet ist, schien mir von Anfang

an unvermeidlich, weil ich damit zu gleicher Zeit eine Bestätigung der allgemeinen chemischen Grundprincipien, worauf sich meine Auffassung stützt, gewinnen wollte. Es bleibt mir jetzt nur die leichte Aufgabe übrig, die Schlussfolgerungen kurz zusammenzufassen, wozu unsere ganze bis jetzt vorliegende Erfahrung über die in Rede stehende Säure führen muss, wenn wir hier, wie bei den Sauerstoffsäuren überhaupt, diese, allerdings in den Augen Vieler veralteten, aber deshalb nicht weniger thatsächlich gegebenen Grundprincipien in Anwendung bringen.

Die Ueberjodsäure bietet in keiner Weise irgend etwas Eigenthümliches dar. Sowohl an und für sich, wie in ihren Salzen (den Perjodaten) folgt sie vollständig denselben Regeln, welchen die Sauerstoffsäuren überhaupt, nach dem Studium ihrer Verbindungen zu urtheilen, unterworfen sind. Um sie recht zu verstehen, muss man sie natürlich insbesondere mit denjenigen Säuren vergleichen, welche ihr in chemischer Hinsicht am nächsten kommen, also vor Allem mit der Phosphorsäure, die ihr in jeder Hinsicht als ein Musterbild dienen kann, und welche wir andererseits durch die wichtigen Arbeiten Graham's und vieler anderen Chemiker sehr genau kennen. Als ungewöhnlich könnte sie nur insofern bezeichnet werden, dass sowohl der Grundstoff, wovon sie eine Säure ist, mit dem höchsten Atomwerthe wirkt, welcher überhaupt bei den ungeradeatomigen Elementen noch bekannt ist, wie andererseits ihr näheres Radical eine höhere Sättigungscapacität besitzt, als das Radical irgend einer anderen einfachen, bis jetzt bekannten anorganischen Säure. Sie ist auch deshalb ohne Frage eine Säure, deren Studium von vornherein ein ganz besonderes Interesse darbieten musste.

Wie die Phosphorsäure sich vollständig daraus erklärt, dass der Phosphor, dessen höchste Sauerstoffverbindung sie ist, fünfwerthig und ihr näheres Radical PO (Phosphoryl) demnach dreiwertig wirkt, so ist die Ueberjodsäure eine Verbindung des siebenwerthigen Jodes mit dem fünfwerthigen Radicale JO (Perjodyl).

Wie die Phosphorsäure, wenn wir in Bezug auf die

rein qualitativen Neutralitätserscheinungen besonders die Alkalien in Rücksicht nehmen, als vorzüglich zweibasische, obgleich dreiatomige Säure zu bezeichnen ist, so ist die Ueberjodsäure eine ebenfalls vorzüglich, nur noch etwas entschiedener zweibasische, obgleich fünfatomige Säure.

Wie die Phosphorsäure in so eigenthümlicher Weise sich von der entsprechenden Säure des ebenfalls fünfwerthigen Stickstoffs unterscheidet, indem jene unablässig mit dem näheren Radicale PO, diese dagegen mit dem Radicale NO₂ wirkt, so macht sich ganz derselbe Unterschied geltend, wenn wir die Ueberjodsäure mit der entsprechenden Säure des ebenfalls siebenwerthigen Chlors vergleichen. Wie in jener das hochatomige JO, so tritt in dieser immer das einatomige ClO₃ als Radical auf. Mit anderen Worten, wie unter den siebenwerthigen Metalloiden das Chlor vollständig dem Stickstoff unter den fünfwerthigen entspricht, so ist das siebenwerthige Jod ein vollständiges Analogon des fünfwerthigen Phosphors, und zwar vor Allem darin, dass bei jenen beiden die Radicale der höchsten Sauerstoffsäuren die am grössten mögliche, bei diesen dagegen die am geringsten mögliche Sauerstoffmenge enthalten, oder die Säuren sind hier mehratomig, dort einatomig, nach den Formeln:

Weshalb nun dem so ist, wissen wir nicht, und werden es wahrscheinlich nie wissen, ebensowenig wie es uns wahrscheinlich bekannt werden wird, weshalb, um bei denselben Beispielen zu bleiben, Stickstoff und Phosphor höchstens fünfwerthig, Chlor und Jod dagegen bis zu siebenwerthig wirken können. Das eine wie das andere (die Verschiedenheit der Radicale, wie die verschiedene Atomigkeit) beruht auf Eigenschaften der Elementaratome, womit wir zunächst nicht weiter kommen können, als zum genauen Feststellen ihrer Existenz. Sind wir aber damit fertig, so hindert uns natürlich nichts, darin bedeutungsvolle Gesetze zu erkennen, welchen die betreffenden Grundstoffe aus irgend

einer Ursache unterworfen sind, und, darauf bauend, in Bezug auf ihre Fähigkeit neue Verbindungen entstehen zu lassen, weitere Schlüsse zu ziehen.

Wie die Phosphorsäure in ihren Wasserstoff-(Hydroxyl-)haltigen Verbindungen durch Erhitzen Wasser in entsprechender Menge abgibt und somit zwei verschiedene Anhydrosäuren (oder deren Salze) entstehen lässt, so verlieren in ganz derselben Weise die ungesättigten Perjodate beim Erhitzen Wasser, indem, je nach der Menge der noch vorhandenen Hydroxyle, wie es aus der hohen Sättigungscapacität natürlicher Weise folgt, vier verschiedene Anhydrosäuren der Ueberjodsäure entstehen können.

Wir lassen des Vergleiches wegen für beide Säuren die Formelreihen folgen:

So kennen wir von der Phosphorsäure:

1)	$3\text{H}_2\text{O}$, P_2O_5	Ortho-	$\text{H}_3\text{O}_3\text{PO}$ oder $\text{H}_2\text{O}_2\text{PO} \cdot \text{OH}$.
2)	$2\text{H}_2\text{O}$, P_2O_5	Pyro-	$\text{H}_2\text{O}_2\text{PO}$
$\text{H}_2\text{O}_2\text{PO} \text{ O}$
3)	H_2O , P_2O_5	Meta-	$\text{HOPO} \cdot \text{O}$ oder $\frac{\text{HOPO}}{\text{HOPO}} \text{O}_2$ u. s. w.

Die entsprechenden von der Ueberjodsäure wären:

1)	$5\text{H}_2\text{O}$, J_2O_7	Ortho-	$\text{H}_5\text{O}_5\text{JO}$ oder $\text{H}_2\text{O}_2\text{JO}(\text{OH})_3$.
2)	$4\text{H}_2\text{O}$, J_2O_7	Di-	$\text{H}_4\text{O}_4\text{JO}$
$\text{H}_4\text{O}_4\text{JO} \text{ O}$.
3)	$3\text{H}_2\text{O}$, J_2O_7	Meso-	$\text{H}_3\text{O}_3\text{JO} \cdot \text{O}$ oder $\frac{\text{H}_3\text{O}_3\text{JO}}{\text{H}_3\text{O}_3\text{JO}} \text{O}_2$ u. s. w.
4)	$2\text{H}_2\text{O}$, J_2O_7	Dimeso-	$\text{H}_2\text{O}_2\text{JO}$
$\text{H}_2\text{O}_2\text{JO} \text{ O}_2$.
5)	H_2O , J_2O_7	Meta-	$\text{HOJO} \cdot \text{O}_2$ oder $\frac{\text{HOJO}}{\text{HOJO}} \text{O}_4$ u. s. w.

Es ist doch hierbei wohl zu bemerken, dass, während die Anhydrosäuren des Phosphors in jeder Hinsicht als ganz selbständige Säuren wirken, dagegen, wie es sich aus der viel loseren Bindung des Sauerstoffs mehr als leicht erklärt, die Anhydroderivate der Ueberjodsäure überhaupt kaum als Verbindungen selbständig wirkender Säuren zu betrachten sind. Die Ueberjodsäure kommt also in dieser Hinsicht der Arsensäure näher, als der Phosphorsäure.

Daraus folgt natürlich auch, dass die der Vollständigkeit wegen bei 3) und 5) angeführten condensirten Säuren nicht thatsächlich bekannt sind. Wir wissen eigentlich nur bezüglich der Anhydroverbindungen der Ueberjodsäure, dass die Perjodate wasserstofffrei erhalten werden können. Ob sie dabei, wo die Möglichkeit dazu vorliegt, einfach oder in irgend einer Weise combinirt auftreten, können wir in keiner Weise entscheiden. Am besten ist es dann jedenfalls, die einfachste Bindung anzunehmen.

Wie es sich natürlich immer denken lässt, dass bei der Phosphorsäure der Wasseraustritt so geleitet werden könnte, dass eine Combination von Pyro- und Metasäure entstände (am einfachsten $\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O}_2\text{POO} \\ \text{H}_2\text{O}_2\text{POO} \end{smallmatrix} \text{PO.OH}$), so hindert natürlich nichts, dass sich auch bei den Jodanhydriden verschiedene Zwischenformen denken lassen. Ich habe gar keinen Anlass gefunden, diese Uebersicht mit dergleichen zu belasten, weil sie überhaupt rein hypothetisch sind und wahrscheinlich für immer hypothetisch bleiben müssen. In Gmelin-Kraut's Handbuch, worin, wie es mir zur grossen Freude gereicht hat, im Hauptsächlichen die hier von mir vertheidigte Schreib- und Auffassungsweise benutzt wird, führt H. Ritter, welcher diese Abtheilung bearbeitet hat, nicht weniger als fünf solche, in verschiedener Weise condensirte Säuren und zwar mit besonderen Namen an, aber die öfters ganz allein stehenden Salze (nicht selten Fällungen durch Ammoniak) mit von dem sonst gewöhnlichen abweichendem Metallgehalte, welche dazu veranlasst haben, möchten um so weniger zur Annahme eigenthümlicher Säuren nöthigen, weil sie überhaupt stark wasserhaltig, also sehr wahrscheinlich keine Anhydrosalze sind. Auch nimmt der Verf. selbst aus demselben Grunde nur die eine von den fünf ohne Vorbehalt an, nämlich die sogenannte Dimesodisäure $\text{H}_{10} \cdot \text{O}_{10} \cdot \text{J}_4\text{O}_9$, Rammelsberg's Zweifünftelperjodaten entsprechend. Aber das dahin gehörige wasserfreie Silbersalz von Lautsch $\text{Ag}_{10}\text{O}_{10}\text{J}_4\text{O}_9$ soll ja nach Rammelsberg nicht existiren, und z. B. das Bariumsalz $5\text{BaO}, 2\text{J}_2\text{O}_7$ mit 5 oder mehr H_2O kann ja ohne weiteres als $\text{Ba}_5\text{H}_{10}(\text{O}_5\text{JO})_4$ oder, allerdings befriedigender, als ein

Gemisch von $3\text{BaH}_3\text{O}_5\text{JO}$ mit $\text{Ba}_2\text{HO}_5\text{JO}$ (ohne oder mit Wasser) geschrieben werden. In ganz derselben Weise wären die „Dreiachtelperjodate“, wie 8BaO , $3\text{J}_2\text{O}_7$, $13\text{H}_2\text{O}$, welche bisweilen besser der Analyse entsprechen, oder die sogenannten Dimesotetrasalze $\text{R}_{16} \cdot \text{O}_{16} \cdot \text{J}_6\text{O}_{13}$, ein ähnliches Gemisch, aber von $2\text{BaH}_3\text{O}_5\text{JO} + \text{Ba}_2\text{HO}_5\text{JO} (+ 3\text{H}_2\text{O})$, und ebenso das vor anderen eigenthümliche Nickelsalz (von Rammelsberg) 7NiO , $4\text{J}_2\text{O}_7$, $49\text{H}_2\text{O}$, das Salz der sogenannten Hexamesodisäure $\text{H}_{14} \cdot \text{O}_{14} \cdot \text{J}_8\text{O}_{21}$, um nach den Salzen verwandter Metalle zu urtheilen, sehr wahrscheinlich nur ein zufällig zusammenkrystallisirendes Gemenge von $6(\text{NiH}_3\text{O}_5\text{JO} + 6\text{aq.}) + \text{NiH}_8(\text{O}_5\text{JO})_2$ u. s. w.¹⁾ Sei aber dem, wie es wolle, die Hauptfrage wird hierdurch in keiner Weise berührt. Ich habe es nur als vortheilhaft aussprechen wollen, die Sache nicht mehr als eben nothwendig zu verwickeln. Und gewiss liegt hier keine Nothwendigkeit vor.

In der von Michaelis bearbeiteten neuen Auflage von Graham-Otto's Lehrbuche finden wir, wie es allerdings von demjenigen zu erwarten ist, welcher mit so besonderem Glück und Ausdauer die organischen Derivate des Phosphors studirt hat, ebenfalls die Siebenatomigkeit des Jodes als grundlegend anerkannt. Die verschiedenen Ueberjodsäuren werden aus dem hypothetischen Anhydride $\text{J}_2\text{O}_7(\text{O}_3\text{J} \cdot \text{O} \cdot \text{JO}_3)$, mit der einbasischen Säure als die normale genommen) durch Vertretung von O gegen OH abgeleitet (z. B. $\text{J}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$, $\text{J}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ u. s. w.) und so ohne weiteres die Annahme gemacht, dass, neben den oben von mir aufgestellten fünf, noch zwei, nämlich $\text{J}_2\text{O}(\text{OH})_{12}$ und $\text{J}_2(\text{OH})_{14}$ oder nach meiner Schreibweise $\text{H}_{12} \cdot \text{O}_{12} \cdot \text{J}_2\text{O}$ und $\text{H}_7 \cdot \text{O}_7 \cdot \text{J}$, existiren. Atomistisch denkbar sind sie jedenfalls, aber ich bin nichtsdestoweniger der festen Ueberzeugung, dass es für immer vergebliche Mühe sein werde, factisch sie darzustellen und

¹⁾ Das Kobaltsalz von Lautsch 7CoO , $2\text{J}_2\text{O}_7$, $18\text{H}_2\text{O}$, das Salz der Tetrasäure $\text{H}_{14} \cdot \text{O}_{14} \cdot \text{J}_4\text{O}_7$, um so die Reihe fertig zu haben, kann augenscheinlich ganz ausser Acht gelassen werden. Rammelsberg konnte kein Kobaltsalz erhalten und Alles spricht dafür, dass auch hier keine von Zersetzungsprodukten freie Verbindung vorlag. Die Formel passt auch sehr schlecht.

experimentell zu studiren. Wie in der Schwefelsäure, mag es auch niemand wissen, aus welchem Grunde, SO_2 und nicht SO oder S als Radical fungirt (die am stärksten basischen Salze, wie z. B. Hg_3SO_6 , sind ja in Bezug auf die Säure vollkommen normal), wie NO als Säureradical in den Metallsalzen immer der salpetrigen Säure, nicht, wie man es wohl denken könnte, ebensowohl der Salpetersäure angehört, wie PO das Radical der Phosphorsäure ist u. s. w., so scheint uns die Erfahrung unzweideutig dafür zu sprechen, dass in der Ueberjodsäure in jedem Falle ein Sauerstoffatom dem Radicale zuzurechnen sei. Das als thatsächlicher Beleg für die zwölfbasische Säure $\text{J}_2\text{O}(\text{OH})_{12}$ angeführte Eisensalz

von Rammelsberg $\text{J}_2\text{O} \cdot \text{O}_{12} \overset{\text{III}}{\text{Fe}}_4 + 21\text{H}_2\text{O}$ oder $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{J}_2\text{O}_7, 21\text{H}_2\text{O}$, ist ja, wie die Formel zeigt, wasserhaltig und demnach, und zwar vor allem in einer so wichtigen Frage wie dieser, nicht zur Entscheidung zu benutzen. Was hindert wohl, dass ein Theil des Wassers die Säure vertritt, etwa nach der Formel: $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7 + 20 \text{ aq.}$ oder atomistisch geschrieben: $\overset{\text{VI}}{\text{Fe}}_2 \overset{\text{V}}{\text{O}}_5 \overset{\text{JO}}{\text{OH}} + 10 \text{ aq.}$? Es wäre so

allerdings eine Verbindung, worin sowohl die Fünfwerthigkeit des Perjodyls, wie die Sechswerthigkeit des Ferricums sich in der hübschesten Weise ausspricht. Lässt sich ohne Zersetzung die ganze Wasserstoffmenge als Wasser austreiben, so sollte natürlich in diesem Falle die Anhydrobildung nicht die Säure, sondern den basischen Theil treffen. Das rückständige Salz wäre ein anhydrobasisches, wie das noch unzersetzte ein hydrobasisches, Eisensalz. Als Beispiel von der vierzehn- (oder sieben)basischen Säure finde ich am genannten Orte kein Salz angeführt. Uebrigens werden auch die fünf höher condensirten Säuren nach Ritter's Vorschlag erwähnt.

Es ist mir freilich, wie auch schon früher bemerkt, nicht unbekannt, dass es jetzt immer mehr zur Gewohnheit wird, die Radicale der Säuren zu ignoriren oder sie wenigstens nur ganz beiläufig zu erwähnen. Die von jedem Gedanken an die Constitution sich fern haltende empirische

Schreibweise muss es, einseitig benutzt, schon an und für sich zur unvermeidlichen Folge haben. Doch wird natürlich dadurch nicht die einfache Thatsache widerlegt, dass, wie einfach wirkende Elemente, so auch, als ihre Stellvertreter zusammengesetzte Radicale existiren. Die Zusammensetzung der Salze ist jetzt ebensowenig, wie sie es früher war, ein Werk des Zufalls. Der Sauerstoff der Säureanhydride ist und bleibt in der Mehrzahl von Fällen mit verschiedener Stärke gebunden, als Bestandtheil des Radicales (wie hier des JO) oder als extraradical, durch den leichten Austausch (gegen 2OH , 2OK u. s. w.) gekennzeichnet.

Uebrigens muss es mir in Bezug auf die fragliche Säure besonders bemerkenswerth scheinen, dass man überhaupt mit so entschiedener Vorliebe beim Aufstellen von Formeln für die Salze von vornherein Anhydrosäuren annimmt, und zwar auch dort, wo nicht nur Wasser genug vorhanden ist, um ein gewöhnliches Hydrosalz zu bilden, sondern auch die Verhältnisse der Art sind, dass man unter ähnlichen Umständen in einem Minerale nach jetziger Ausdrucksweise OH statt H_2O annehmen sollte. Die von Rammelsberg eingeführte Formel $\overset{\text{II}}{\text{R}_2\text{J}_2\text{O}_9}$ für die vor anderen normalen Salze möchte wohl die nächste Veranlassung dazu gewesen sein. (Denn hierzu gehört natürlich nicht das Schreiben, wie man es früher überall that und wie es öfters immer noch sehr zweckmässig ist zu thun, nach Oxyden. Eine Formel wie $2\text{R}_2\text{O}$, J_2O_7 , $3\text{H}_2\text{O}$ ist ganz einfach ein der Analyse entsprechender Ausdruck für ein wasserhaltiges Metallsalz ohne jeden Anspruch, weder die Grösse des Moleküles noch den inneren Bau desselben anzugeben). Ich habe dagegen meines theils, wie es aus der ganzen vorliegenden Darstellung hinreichend erhellt, so entschieden die Hydrosäure $\text{H}_5\text{O}_5\text{JO}$ in den Vordergrund gestellt, dass ich auch den in der übersichtlichen Zusammenstellung angeführten einfacheren Anhydrosäuren eine ganz untergeordnete Bedeutung zuerkennen muss. Ueber die Existenz einer selbständigen Metasäure HOJO_2 oder HOJO_3 , oder richtiger derselben entsprechenden Metallsalze, zweifelt natürlich niemand. Das früher

erwähnte Kaliumsalz, wie die meisten, allerdings in ziemlich geringer Zahl bekannten anderen Salze, scheidet sich auch aus Lösung wasserfrei aus. Aber weiter (als zu der Existenz) erstreckt sich kaum die Selbständigkeit dieser Säure. Als besondere Modification in demselben Sinne, wie die entsprechende Metaphosphorsäure, kann sie allerdings nicht bezeichnet werden; viel eher nur als ein niederes Sättigungsstadium, welches sich bei Beschränkung der Basismenge zu einem Minimum (durch Salpetersäure, Chlor u. s. w.) nothwendig geltend machen muss, und womit aus besonderen Gründen (vergl. S. 445) ein ausnahmsweise leichtes Abscheiden der Hydroxyle in Form von Wasser nahe zusammenhängt. Die Mesosäure, $\text{H}_3\text{O}_3\text{JOO}$ oder $\text{H}_3\text{O}_3\text{JO}_2$, lässt sich wohl ebenfalls in derselben Weise annehmen, wenn sie auch noch jetzt von sehr wenigen Salzen (wie das Silbersalz $\text{Ag}_2\text{HO}_3\text{JO}_2$) sich vertreten findet. Aber sogar die aus natürlichen Gründen so besonders oft genannte Dimesosäure $\text{H}_4\text{O}_4\text{J}_2\text{O}_5$ scheint in ihren Verbindungen (den sogenannten Halbperjodaten) bei der bei weitem grössten Mehrzahl von Fällen in Wasserlösung nicht existenzfähig zu sein. „Ein Mal“ erhielt Rammelsberg¹⁾ aus stark salpetersaurer Lösung das wasserfreie Bariumsalz. Sonst ist das Bariumsalz, wie die grosse Menge anderer Salze desselben Metallgehaltes, immer nur wasserhaltig erhalten worden und andererseits verliert es das Wasser erst beim Erhitzen auf 220° bis 240° . Allerdings kommt noch dazu, dass das wasserhaltige Kaliumsalz viel leichter sein Wasser abgibt. Aber hierin einen hinreichenden Grund zu finden für die Annahme, dass sämmtliche normale Salze der Ueberjodsäure Anhydrosalze seien, muss mir allerdings ganz unberechtigt scheinen. Die besonderen Gründe gegen die mit der Formel $\text{R}_4\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ verbundenen Annahme von präexistirendem Wasser, das sich gegen Metalloxyde austauschen lässt, brauche ich hier nicht zu wiederholen.

Die übrigen, weniger bemerkenswerthen Anhydrosäuren übergehend, erlaube ich mir zuletzt als Beispiele des oben gesagten die Natrium- und Magnesiumsalze, wie sie in

¹⁾ Gmelin-Kraut, Handb. 2, S. 296.

Gmelin-Kraut's Handbuch formulirt vorliegen, anzuführen, um sie nebenbei, wo es nach meiner Auffassung richtiger scheinen muss, als Hydrosalze umzuschreiben:

Von Natriumsalzen werden erwähnt:

1. Mesosalz: $\text{Na}_3 \cdot \text{O}_3 \cdot \text{JO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, als die ohne Frage wahrscheinlichere und mit der Analyse hinreichend gut stimmende Formel für Ihre's Salz: $3\text{Na}_2\text{O}$, J_2O_7 + $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Es verliert das Wasser erst bei 180° und entspräche demnach ohne Frage noch besser der Formel: $\text{Na}_3\text{H}_2 \cdot \text{O}_5 \cdot \text{JO}$. Ein Atom Wasserstoff im neutralen Salze ist durch Natrium ersetzt (mittelst heisser Natronlauge).

2. Das wasserhaltige Metasalz von Langlois und Lauth $\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{JO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ verliert sein Wasser bei 140° bis 150° und könnte deshalb sehr wohl ein wahres Hydrosalz sein nach der Formel: $\text{NaH}_4 \cdot \text{O}_5 \cdot \text{JO}$.

Um so interessanter wird dieses Salz, weil daneben ein anderes wasserhaltiges Salz mit $3\text{H}_2\text{O}$ existirt (von Rammelsberg, Ulrich u. m.), welches schon über Schwefelsäure leicht alles Wasser verlieren soll, also sehr wahrscheinlich das wirkliche Anhydrosalz mit Krystallwasser: $\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{JO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

3. Das Dimesosalz: $\text{Na}_4 \cdot \text{O}_4 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$, $3\text{H}_2\text{O}$. Ich habe schon ausführlich die Gründe angeführt, warum dieses sehr leicht zu erhaltende und gegen Hitze sehr beständige Natriumsalz, das unverkennliche Analogon des gewöhnlichen Natriumphosphates $\text{Na}_2\text{H} \cdot \text{O}_3 \cdot \text{PO}$, viel eher als das qualitativ wie quantitativ vor anderen normale Salz: $\text{Na}_2\text{H}_3\text{O}_5\text{JO}$ zu betrachten sei.

Fügen wir hierzu das vollständig gesättigte Salz (Produkt schwacher Glühhitze) und das wasserfreie Metasalz, wären also nach dieser Auffassung folgende Natriumperjodate bis jetzt bekannt:

A) Salze der gewöhnlichen Hydrosäure:

1. $\text{NaH}_4 \cdot \text{O}_5\text{JO}$, 2. $\text{Na}_2\text{H}_3 \cdot \text{O}_5\text{JO}$, 3. $\text{Na}_3\text{H}_2 \cdot \text{O}_5\text{JO}$,
4. $\text{Na}_5 \cdot \text{O}_5\text{JO}$.

Bemerkenswerth ist, dass diese Salze sämmtlich wasserfrei sind. Es fehlt nur das Salz mit 4 Na.

B) Anhydro(meta)salze:

5. $\text{Na} \cdot \text{OJOO}_2$, 6. $\text{Na} \cdot \text{OJOO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Von Magnesiumsalzen finden wir angeführt:

1. Das Metasalz $\text{Mg}(\text{OJO}_3)_2 + 10\text{H}_2\text{O}$. Weil ich über die Zersetzungstemperatur nichts bemerkt finde, lassen sich gegen diese Formel keine bestimmten Gründe anführen. Man wird doch unter solchen Umständen mit am wenigsten ganz gleichem Recht zur Annahme der Formel: $\text{MgH}_8(\text{O}_5\text{JO})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ veranlasst. Besonders stark gebunden ist das Wasser auch bei dieser Formel in jedem Falle nicht.

2. Das Disalz $\text{Mg}_4\text{O}_8\text{J}_2\text{O}_3 + 6$ oder $9\text{H}_2\text{O}$. Verliert sein Wasser vollständig erst bei 200° und scheint also mit gutem Fuge als $\text{Mg}_2\text{H}\cdot\text{O}_5\text{JO} + 2\frac{1}{2}$ oder $4\text{H}_2\text{O}$ aufgefasst werden zu können.

3. Das Dimesosalz $\text{Mg}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{O}_5 + 12$ oder $15\text{H}_2\text{O}$. Verliert das Wasser bei 200° . Es giebt gar keinen Grund, warum es nicht $\text{MgH}_3\cdot\text{O}_5\text{JO} + 4\frac{1}{2}$ oder $6\text{H}_2\text{O}$ geschrieben werden sollte.

Wir hätten also hier nur Hydrosalze:

1. $\text{MgH}_8(\text{O}_5\text{JO})_2 + 6\text{aq}$. 2. $\text{MgH}_3\cdot\text{O}_5\text{JO} + 4\frac{1}{2}$ oder 6aq .
3. $\text{Mg}_2\text{H}\cdot\text{O}_5\text{JO} + 2\frac{1}{2}$ oder 4aq .

Neben den zwei ersten findet sich also auch das beim Natrium fehlende vierte Glied hier repräsentirt. Die leichtere Entstehung desselben ist aus der geringeren Stärke des basischen Metalles leicht erklärlich.

Diese Beispiele mögen genügen, um auch zu gleicher Zeit als kurze Zusammenstellung des im vorigen Mitgetheilten zu dienen. Es möchte daraus als Endresultat hervorgehen, dass die Ueberjodsäure viel eher eben deswegen vor vielen anderen Säuren bemerkenswerth ist, dass sie sich so gehorsam, wie uns die Erfahrung lehrt, den gewöhnlichen Verbindungsgesetzen unterwirft, als wegen der verwickelten Verhältnisse, welche man in natürlicher Folge ihres ganzen Baues zum gewissen Grade unumgänglich bezeichnen muss. Wie der Grundstoff selbst gewissermassen schon an die Metalle erinnert, so könnte es von der Säure heissen, dass sie den Uebergang zu den Metallsäuren bildet. Man vergleiche dann die Perjodate z. B. mit den Salzen von der zweiatomigen Wolframsäure und Molybdänsäure, bei welchen wegen der Vorliebe zur Bildung von Anhydroderivaten die gewöhnlichen Sättigungsgesetze fast vollständig unnütz zu sein scheinen.

Lund, April 1886.