

Ch. A. Doremus in Leipzig.
 Constantin Fahlberg in Leipzig.
 Ernst Gottl in Leipzig.
 Dr. Guido Goldschmidt in Strassburg.

Auf eine Anfrage des Hrn. Marasse, das Runge-Denkmal betreffend, erwidert der Präsident, dass ein Schreiben des Magistrats von Oranienburg eingelaufen sei (zu spät jedoch, um in der Generalversammlung verlesen zu werden), welches den Schutz des Denkmals in Aussicht stellt.

Mittheilungen.

1. Julius Thomsen: Ueber die Basicität und Constitution der Ueberjodsäure.

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

Ueber die normale Basicität der Ueberjodsäure hat man bisher keine Kenntniss gehabt; es war mir deshalb daran gelegen, als meine Untersuchungen über die Bildung der Sauerstoffsäuren bis zur Ueberjodsäure fortgeschritten waren, auch die Neutralisationsphänomene dieser Säure zu studiren.

Bekanntlich ist die empirische Formel der Ueberjodsäure $\text{JO}_6 \text{H}_5$; der Wasserstoff lässt sich nicht durch Erwärmung ohne Zersetzung der Säure als Wasser entfernen, und man kennt vorläufig kein anderes Hydrat dieser Säure als das genannte. Dagegen lässt sich der Wasserstoff ganz oder theilweise durch Metall ersetzen; und wenn ein Theil desselben durch Metall ersetzt worden ist, lässt sich oft der Rest des Wasserstoffs oder ein Theil desselben als Wasser bei höherer Temperatur entfernen. Es existiren demnach Salze nach der Formel $\text{JO}_6 \text{Ag}_5$ und $\text{JO}_4 \text{Ag}$, ferner $\text{J}_2 \text{O}_{12} \text{Ag}_4 \text{H}_6$ und $\text{J}_2 \text{O}_9 \text{Ag}_4$ u. s. w. (Rammelsberg, Pogg. Ann. 134, 368 u. 499).

Ich habe schon früher die Neutralisationsphänomene einiger dreissig Säuren untersucht (diese Berichte IV, 586), und die Resultate meiner Untersuchungen sind im Einklang mit den herrschenden Ansichten über die Constitution dieser Säuren; es war demnach zu erwarten, dass eine Untersuchung über die fragliche Säure zu einem bestimmten Resultate bezüglich ihrer Basicität führen würde, und es hat sich in der That gezeigt, dass die dynamische Analyse die Frage zu beantworten im Stande ist.

Die Untersuchung wurde in ähnlicher Weise wie diejenigen über die andern Säuren durchgeführt. Es wurde eine verdünnte wässrige Lösung der Säure mit einer ebenfalls verdünnten Lösung von Kali-

hydrat in verschiedenen Verhältnissen gemischt und die Wärmeentwicklung bestimmt. Es zeigte sich bald, dass ein Maximum der Wärmeentwicklung eintrat, wenn 2 Mol. Kalihydrat auf 1 Mol. der Säure reagirten, und es wurde deshalb das Verhältniss der Säure zur Basis folgendermassen in den 6 Neutralisationsversuchen gewählt, nämlich gegen 1 Mol. der Säure (JO_6H_5) wurde 1, $\frac{3}{2}$, 2, $\frac{5}{2}$, 3 u. 5 Mol. Kalihydrat verwendet.

In dem ersten Versuche, wo eine gleichgrosse Anzahl Moleküle Säure und Alkali auf einander reagiren, bildet sich eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, die einige Augenblicke nach eingetretener Mischung zu krystallisiren beginnt, obgleich die Flüssigkeit 800 Mol. Wasser gegen jedes Molekül des gebildeten Salzes enthielt. In dem zweiten Versuche, wo zwei Moleküle Säure auf drei Moleküle Alkali reagiren, wird die Flüssigkeit neutral, aber auch aus dieser Flüssigkeit fängt nach einiger Zeit ein Salz an auszukrystallisiren. In den übrigen 4 Versuchen, wo 2, $\frac{5}{2}$, 3 und 5 Mol. Alkali auf ein Molekül der Säure reagiren, sind die Flüssigkeiten alle alkalisch.

Die erhaltenen Zahlenwerthe für ein Molekül der Säure oder JO_6H_5 berechnet, sind nun folgende:

n	($\text{JO}_6\text{H}_5\text{ Aq, n } \overline{\text{K}}\text{ Aq}$)
1	5150 ^c
$\frac{3}{2}$	16560
2	26590
$\frac{5}{2}$	28230
3	29740
5	32040

Werden die Resultate dagegen auf 1 Mol. Kalihydrat bezogen, dann erhalten wir folgende Werthe:

m	($m \text{ JO}_6\text{H}_5\text{ Aq, } \overline{\text{K}}\text{ Aq}$)
$\frac{1}{5}$	6410 ^c
$\frac{1}{3}$	9910
$\frac{2}{5}$	11290
$\frac{1}{2}$	13300
$\frac{2}{3}$	11010
1	5150

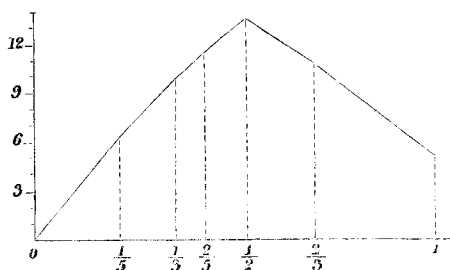
Aus der ersten Tafel sieht man, dass wenn 1 Mol. Ueberjodsäure mit Kalilösung versetzt wird, dann steigt die Wärmeentwicklung rasch, bis die Alkalimenge 2 Moleküle beträgt; von da an ist die Steigerung aber gering. Es entwickelt nämlich

das 1. Mol. Kalihydrat	. .	5150°
2. - - -	. .	21440
3. - - -	. .	3150
4. u. 5. Mol. -	. .	2300

Die zwei ersten Moleküle Alkali entwickeln zusammen 26590° oder pr. Molekül Alkali 13295°. Da nun nach den von mir veröffentlichten Untersuchungen (diese Berichte IV, 590) die Wärmeentwicklung der Neutralisation für eine Mehrzahl von Säuren zwischen 13150° und 13750° liegt, fällt die für die Ueberjodsäure gefundene Zahl 13295° oder abgerundet 13300° zwischen diese Grenzen und bietet demnach nichts anomales dar. Dass die Wärmeentwicklung sich über die zwei Moleküle Alkali hinaus fortsetzt, entspricht dem, was ich für eine grössere Anzahl von Säuren nachgewiesen habe. Es zeigt sich nämlich dasselbe Phänomen bei der Phosphorsäure, Arsensäure, schwefligen Säure, Kohlensäure u. s. w., welche Säuren alle, nachdem sie mit der zur Bildung der normalen Salze nöthigen Alkalimenge versetzt sind, doch mit einem fernerem Zusatz von Alkali eine geringe Wärmeentwicklung zeigen.

Die zweite Tafel zeigt noch deutlicher, dass das eigentliche Neutralisationsphänomen als beendet zu betrachten ist, wenn gegen ein Molekül der Säure zwei Moleküle Alkali reagiren. Die Tafel zeigt nämlich die Wärmeentwicklung, welche 1 Mol. Kalihydrat entspricht, wenn es mit wachsender Säuremenge behandelt wird. Es steigt nämlich anfangs die Wärmeentwicklung fast proportional der Säuremenge, bis diese $\frac{1}{2}$ Molekül erreicht hat, und ist dann 13300°. Tritt nun eine grössere Menge Säure hinzu, dann fällt die Wärmeentwicklung sehr bedeutend, so dass es keinem Zweifel unterworfen sein kann, dass die Grenze der normalen Neutralisation erreicht ist, wenn $\frac{1}{2}$ Molekül der Säure für jedes Molekül Alkali zugegen ist.

Die beigefügte graphische Darstellung zeigt den Verlauf der



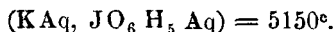
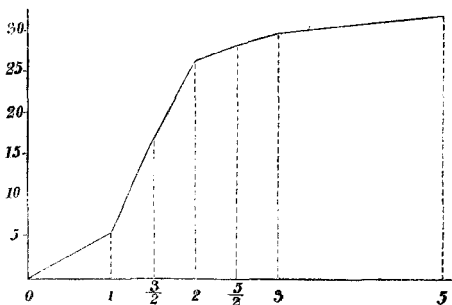
Wärmeentwicklung nach der zweiten Tafel. Es bezeichnen die Zahlen an der Verticallinie Tausende von Wärmeinheiten; die Zahlen an der Horizontallinie geben die Anzahl Säuremoleküle, welche auf 1 Mol. Kalihydrat reagiren, und die diesen entsprechenden Verticallinien oder Ordinaten sind die fraglichen

Wärmeentwicklungen. Es zeigt sich aus der Figur, dass die Neutralisation regelmässig verläuft, bis die Säuremenge $\frac{1}{2}$ Mol. beträgt,

dann bildet sich aber durch eine Vermehrung der Säuremenge saures Salz unter einer bedeutenden Wärmeabsorption. Keine andere Säure zeigt eine so bedeutende Wärmeabsorption bei der Bildung der sauren Salze. Nach den von mir veröffentlichten Untersuchungen ist die entsprechende Wärmeabsorption für die Schwefelsäure 935°, für die Selsäure 432°, für die Fluorwasserstoffsäure und die Oxalsäure 290°, während sie für die Ueberjodsäure 8150° beträgt. Es deutet dieses Verhalten ganz bestimmt auf die Existenz des sauren überjodsauren Kalis in der wässerigen Lösung, wenn die Säuremenge über $\frac{1}{2}$ Mol. gegen 1 Mol. Kalihydrat beträgt.

Die in der ersten Tafel enthaltenen Zahlen zeigen auch deutlich die Bildung des sauren Salzes in der Lösung.

Die hier beigelegte graphische Darstellung lässt es noch deutlicher erscheinen. Die Zahlen an der horizontalen Linie bezeichnen die Anzahl Moleküle Kalihydrat, welche auf ein Molekül der Ueberjodsäure ($\text{JO}_6 \text{H}_5$) reagiren; die Verticallinien dagegen die entsprechende Wärmeentwicklung. Die Bildung des sauren Salzes geschieht unter sehr geringer Wärmeentwicklung, denn es ist

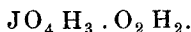


Sobald aber das Kali ein Molekül überschreitet, steigt die Wärmeentwicklung sehr bedeutend und fast proportional mit der Vermehrung der Kalimenge bis diese 2 Mol. beträgt; dann aber wird die Wärmeentwicklung für die steigende Kalimenge nur gering.

Die letzte Figur bietet aber gleichzeitig ein anderes sehr interessantes Phänomen. Versucht man die markirten Punkte der gebrochenen Linie durch eine regelmässige Curve zu verbinden, dann wird diese von 0 bis $\frac{3}{2}$ convex gegen die Horizontalaxe, von $\frac{3}{2}$ bis 5 und ferner concav gegen dieselbe, indem die Curve für den Werth $\frac{3}{2}$ einen Inflexionspunkt enthält. Nun ändert sich aber gerade bei diesem Verhältniss der Säure zur Basis (2 Mol. Säure gegen 3 Mol. Kalihydrat) die Reaction der Flüssigkeit; sie ist für diesen Punkt neutral, dagegen sauer für die dem convexen Theil der Curve und alkalisch für die dem concaven Theil entsprechenden Mischungsverhältnisse. Sollte diese Uebereinstimmung in der Aenderung der Convexität der Curve und der Reaction der entsprechenden Flüssigkeiten

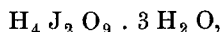
mehr als ein Zufall sein? Ich werde später die Frage zu beantworten suchen.

Wenn man aus dem eben Entwickelten Etwas über die Constitution der Ueberjodssäure ableiten will, muss man sich erinnern, dass das gewöhnlich angenommene Molekül der Säure sich als zweibasisch durch die vorliegende Untersuchung erwiesen hat. Von den 5 Wasserstoffatomen des Moleküls sind demnach nur 2 als normal basische Wasserstoffatome zu betrachten und die rationelle Formel wäre demnach



Mit dieser Formel stimmt nun auch die Zusammensetzung einer Mehrzahl von Salzen, nämlich derjenigen, welche Hr. Rammelsberg als Halb-Perjodate bezeichnet. Da aber die drei restirenden Wasserstoffatome in vielen Salzen sich leicht durch Erwärmung als Wasser entfernen lassen, ist es einleuchtend, dass sie und die entsprechenden Sauerstoffatome nur schwach an die übrigen Bestandtheile des Moleküls gebunden sind.

Es scheint demnach geeignet, die genannte Formel zu verdoppeln, und ihr die folgende Form zu geben

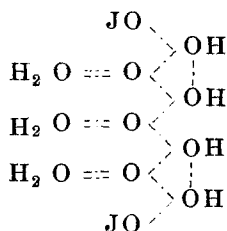


wie es auch schon von Hrn. Rammelsberg geschehen ist.

Die dieser Formel entsprechenden Salze, in welchen die 4 Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt sind, müssen demnach als normale überjodsaure Salze betrachtet werden.

Die normalen überjodsauren Salze krystallisiren gewöhnlich mit 3, 6 oder 9 Mol. Wasser; nur das Baryumsalz hat Hr. Rammelsberg direct wasserfrei erhalten; aber die Salze mit Kalium, Natrium, Silber, Lithium verlieren ihre ganze Wassermenge durch Erwärmung und entsprechen dann der Formel $\text{R}_4 \text{J}_2 \text{O}_9$.

Die basischen überjodsauren Salze entstehen demnach durch Substitution von Oxyden oder Hydraten anstatt der drei Wassermoleküle oder eines Theiles derselben. Es lässt sich das Verhalten der Ueberjodssäure gegen die Basen durch folgendes Schema veranschaulichen.



Es ist hier der Sauerstoff als tetravalent betrachtet, was wohl nothwendig ist, wenn man überhaupt die Bindung von Wassermolekülen erklären soll. Die vier Wasserstoffatome der rechten Seite sind die normal basischen; werden sie bei der Neutralisation durch Kalium ersetzt, dann ist die Wärmeentwicklung die normale, nämlich $4 \cdot 13300^\circ$. Wenn aber eine grössere Alkalimenge auf die Säure reagirt, dann wird auch ein Theil des Wassers durch Alkali ersetzt, aber die Wärmeentwicklung ist dann nur gering, beträgt für alle drei Wassermoleküle zusammen nur 10900° . Von diesen drei Wassermolekülen scheint das eine stärker als die beiden übrigen gebunden zu sein. Aus dem Silbersalz $\text{Ag}_4 \text{J}_2 \text{O}_9 \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$ scheiden sich nach Rammelsberg schon weit unter 100° die zwei Wassermoleküle aus, während das dritte erst bei 200° fortgeht. Es stimmt dieses auch mit der Wärmeentwicklung der Neutralisation, die für das erste Wassermolekül 6300° , für die beiden letzten zusammen nur 4600° beträgt.

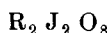
Die basischen Salze der Alkalien scheinen nicht im festen Zustande zu existiren, oder wenigstens schwierig darstellbar zu sein; nur für Lithium ist ein solches Salz mit Sicherheit nachgewiesen. Die Ursache ist wahrscheinlich die lose Bindung der an der Stelle der Wassermoleküle eintretenden Basen und die gleichzeitig starke Affinität der Alkalien zum Wasser, wodurch bei der Concentration der Lösungen eine Zersetzung eintritt. Die in Wasser unlöslichen Basen, wie auch die schwerer löslichen Basen der alkalischen Erden bilden dagegen basische Salze. In einer grösseren Anzahl sind sämmtliche drei Wassermoleküle durch ein Oxyd zersetzt z. B. $\text{Ag}_4 \text{J}_2 \text{O}_9 \cdot 3 \text{Ag}_2 \text{O}$ und $\text{Ba}_2 \text{J}_2 \text{O}_9 \cdot 3 \text{BaO}$. Sie sind alle bis auf das Kupfersalz wasserfrei; was mit der angenommenen Constitution der Säure übereinstimmt; das Kupfersalz aber enthält 5 Mol. Wasser, und es scheint demnach, dass in diesem Salze das Hydrat der Basis an die Stelle des Oxydes getreten ist.

Die Ueberjodsäure bildet aber auch saure Salze. Lassen wir die drei Salze, deren Formel $\overset{\text{II}}{\text{R}}_5 \text{J}_6 \text{O}_{26}$ und $\overset{\text{II}}{\text{R}}_7 \text{J}_8 \text{O}_{35}$ ist, ausserhalb der Betrachtung, weil man sie wahrscheinlich mit Rammelsberg als gemischte Salze ansehen muss, dann haben wir nur die eine Reihe den Formeln $\overset{\text{I}}{\text{R}}\text{JO}_4$ und $\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{J}_2 \text{O}_8$ entsprechend. Mit Ausnahme des Magnesium- und Strontiumsalzes sind sie alle wasserfrei, und die Salze der ersten Formel denjenigen der Ueberchlorsäure isomorph.

Bezüglich des Magnesiumsalzes befindet sich (Pogg. Ann. 134, 499) nur eine kurze Notiz, aus welcher sich Nichts über die Rolle des Wassers ableiten lässt. Dagegen führt Hr. Rammelsberg an, dass das Strontiumsalz, dessen Formel $\text{SrJ}_2 \text{O}_8 + 6 \text{H}_2 \text{O}$ ist, schon in trockener Luft die 4 Moleküle Wasser abgibt, und die Zusammensetzung des Salzes ist dann $\text{SrJ}_2 \text{O}_8 + 2 \text{H}_2 \text{O}$. Die übrigen Salze

sind aber wasserfrei, und ich bin der Meinung, dass man diesen Salzen eine von den normalen und basischen überjodsauren Salzen abweichende Constitution beilegen muss.

Erstens sind die wasserfreien Salze den überchlorsauren Salzen isomorph, und die Constitution jener ist wahrscheinlich dieser analog, und da das überchlorsaure Kali dem übermangansaurem Salze isomorph ist, muss man wohl für diese sämtlichen Säuren die Formel



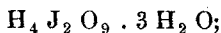
als die wahrscheinliche wählen.

Ferner zeigt sich bei der Bildung des sauren Salzes ein abnormes Wärmephänomen. Wird das Doppelmolekül der Ueberjodsäure mit 2 Molekülen Kalihydrat versetzt, dann ist die Wärmeentwicklung nur 10300°, während die normale Wärmeentwicklung etwa 27000° betragen würde. Die nächsten 2 Moleküle Kalihydrat, welche das Salz in das normale Salz verwandeln, geben dagegen 42880°, was sich ebenfalls weit von der normalen Wärmeentwicklung entfernt, aber in entgegengesetzter Richtung. Dagegen geben sämtliche 4 Moleküle Kalihydrat, wenn sie gleichzeitig auf das Doppelmolekül der Ueberjodsäure reagiren und diese in das normale Salz umändern, 53180°, welche Grösse der normalen Wärmeentwicklung für 4 Mol. Kalihydrat oder 54000° ganz entspricht.

Ich glaube, dass man daraus wohl den Schluss ziehen darf, dass die Gegenwart von nur 2 Molekülen Alkali eine Spaltung des Doppelmoleküls der Ueberjodsäure bewirkt, wodurch theils die drei Wassermoleküle heraustreten, theils aus den zwei restirenden Hydroxylpartikeln sich ein Molekül Wasser bildet und sich ebenfalls von der Säure trennt, und dass diese Zersetzung des Moleküls durch die bei der Neutralisation fehlenden 16000 Wärmeeinheiten angedeutet wird.

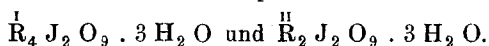
Die Resultate dieser Untersuchung bezüglich der Basicität und Constitution der Ueberjodsäure und ihrer Salze lassen sich demnach mit den von Hrn. Rammelsberg gewonnenen Resultaten bezüglich der Zusammensetzung der Salze auf folgende Art zusammenstellen:

1) Das Molekül der Ueberjodsäure ist durch folgende Formel auszudrücken:



die Säure ist 4-basisch und 10-atomig.

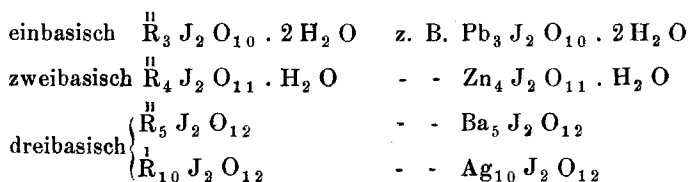
2) Die normalen Salze entsprechen den Formeln



Die Bestandtheile der 3 Mol. Wasser sind in diesen Salzen nur lose gebunden und lassen sich vollständig oder theilweise durch Erwärmen entfernen.

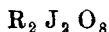
3) Die Neutralisationswärme ist für das normale Kalisalz $4 \times 13300^\circ$ oder für jedes Molekül Kalihydrat gleich der für andere Säuren normalen Wärme.

4) Es existiren drei Reihen von basischen Salzen, deren normale Formeln die folgenden sind:



Basische Salze der Alkalien Kali und Natron scheinen nicht im festen Zustande zu existiren, oder jedenfalls leicht von Wasser zersetzt zu werden. Bei der Reaction von Kalihydrat auf normales in Wasser gelöstes Kalisalz ist die Wärmeentwicklung nur gering; für 6 Mol. Kalihydrat beträgt sie nur 10900° .

5) Durch Reaction der Säure auf die normalen Salze oder auf eine für die Bildung von normalen Salzen nicht hinreichende Quantität Basis tritt eine Zersetzung des Säuremoleküls ein, indem sich 4 Mol. Wasser bilden, wodurch ein saures Salz von der Formel



entsteht. Diese Zersetzung des Moleküls ist von einer bedeutenden Wärmeabsorption begleitet (etwa 16000°), so dass die zur Bildung des sauren Kalisalzes nöthigen 2 Mol. Kalihydrat nur 10300° entwickeln, während die normale Wärmemenge etwa 26000° betragen würde.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Januar 1873.

2. G. Gustavson: Ueber die Darstellung von Sulphurylchlorid, $SO^2 Cl^2$, aus Schwefelsäureanhydrid und Chlorbor.

(Eingegangen am 8. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Das Verhalten von Schwefelsäureanhydrid beim Zusammenbringen mit Chlorverbindungen der Metalloide ist in letzter Zeit wiederholt untersucht worden. So verdanken wir Schützenberger¹⁾ die Angabe, dass Tetrachlorkohlenstoff sich mit Schwefelsäureanhydrid zu Phosgengas und dem Chlorid der Nordhäuser Schwefelsäure $S^2 O^5 Cl^2$, umsetzt. Ausführlich und genau ist das Verhalten von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäurehydrat zu den Chlorverbindungen des Phos-

¹⁾ Compt. rend. LXIX, 352.