

entsteht an der Berührungszone der ersten und zweiten Form gewöhnlich ein Gürtel der stabilen Modification, der sich allmählich verbreitert. Die zweite Form erscheint oft kurz nach der Entstehung durch unzählige kleine Einschlüsse getrübt; ich hielt dieselben erst für eine vierte Modification, doch ist es wahrscheinlicher, dass sie aus der stabilen Form bestehen; bald zeigen sich Büschel von feinen Nadeln der dritten Modification, und nach längerer Zeit ist die zweite Form in die stabile umgewandelt. Die Umwandlung des ganzen Präparates kann je nach der Temperatur stunden-, selbst tagelang dauern<sup>31)</sup>. Die aus den Sphärokrystallen entstandenen *Paramorphosen* können bei der Untersuchung mit dem Gypsplättchen verschiedene Resultate geben; sind die Nadeln der stabilen Form radial angeordnet, so fällt die Farbe; sind sie, was häufig der Fall ist, dagegen tangential angeordnet, so steigt die Farbe des Gypsplättchens im nämlichen Quadranten.

Das *Menthol* ist nach meinen Beobachtungen also *monotrop-trimorph*.

---

## Zur Kenntniss der Jodsäure und Ueberjodsäure; von *Arthur Rosenheim* und *Otto Liebknecht*<sup>1)</sup>.

(Eingelaufen am 25. April 1899.)

---

Das abweichende Verhalten der Jodsäure und Ueberjodsäure bei der Salzbildung von dem der entsprechenden Verbindungen der anderen Halogene hat zu vielfachen Untersuchungen über die Constitution dieser Säuren und vorzüglich über ihre Basicität Veranlassung gegeben und eine sehr ausgedehnte Literatur gezeitigt. Bei der *Jodsäure* sind im Gegensatze zu der analog zusammengesetzten Chlor- und Bromsäure recht be-

<sup>31)</sup> Nach Pope soll die Umwandlung in weit kürzerer Zeit vollendet sein.

<sup>1)</sup> Vergl. Liebknecht, Inaug.-Dissert. Berlin 1899.

ständige, gut charakterisirte saure Salze, sowie Doppelverbindungen mit anderen Säuren bekannt. Es lag nahe, hieraus unter Vervielfachung der einfachsten Formel dieser Verbindung eine Mehrbasicität derselben zu folgern, eine Annahme, die durch physikalische Untersuchungen Thomsen's<sup>2)</sup> weiterhin gestützt, von namhaften Forschern, wie Blomstrand<sup>3)</sup> getheilt wurde. Auf der anderen Seite glaubte wieder Walden<sup>4)</sup> aus der Messung der Leitfähigkeit jodsaurer Salze schliessen zu sollen, dass die Jodsäure analog den anderen Halogensauerstoffsäuren nur eine einbasische Säure vorstelle.

Die *Ueberjodsäure* bildet eine grosse Anzahl mehrbasischer Salze, die in vielfachen ausgezeichneten Experimentaluntersuchungen, so von Rammelsberg<sup>5)</sup>, sowie von Blomstrand<sup>6)</sup> eingehend studirt sind. Aus der Existenz beständiger fünfbasischer Salze folgerte man vielfach, indem man die Siebenwerthigkeit des Jodes als erwiesen annahm, dass die Säure fünfbasisch sei und die Salze sich demnach von dem Hydrat  $(\text{HO})_5\text{JO}$  ableiten. Da jedoch andererseits die Vertretung der verschiedenen Wasserstoffatome in diesem Hydrat mit verschiedener Leichtigkeit erfolgt und in wässriger Lösung sich besonders Salze der Zusammensetzung  $\text{R}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  bilden, waren viele Forscher der Ansicht, dass die Säure zweibasisch sei, andere wieder, wie Thomsen<sup>7)</sup>, Lothar Meyer<sup>8)</sup>, Bassarow<sup>9)</sup>, dass sie ein vierbasisches Doppelmolekül  $\text{H}_4\text{J}_2\text{O}_9$  bilde. Walden<sup>10)</sup> endlich schliesst auch hier aus den Leitfähigkeitsbestimmungen der Salzlösungen, dass von den verschiedenen

---

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 112.

3) Journ. f. pract. Chem. **40**, 305.

4) Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 64.

5) Poggendorff's Annalen **134**, 368, 499, 531.

6) Journ. f. pract. Chem. **34**, 432.

7) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 2.

8) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 101.

9) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 92.

10) loc. cit.

Alkalisalzen der Ueberjodsäure nur die Monosalze beständig und als Salze einer *Metaüberjodsäure*,  $\text{HJO}_4$ , analog den überchlorsauren Salzen zu betrachten seien. Zweibasische Salze, z. B. das Natriumsalz, seien nicht normale Salze, sondern Verbindungen einer unbeständigen *Pyroüberjodsäure*,  $\text{H}_4\text{J}_2\text{O}_9$ , und die fünfbasischen Salze seien basische Verbindungen.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche sollten zur weiteren Klärung dieser widerstreitenden Ansichten dienen und zwar wurden zu diesem Zwecke sowohl einige einfache Salze beider Säuren, wie einige complexe Verbindungen derselben, sowohl rein chemisch, als auch mit Hilfe chemisch-physikalischer Methoden untersucht.

### I. Die Jodsäure.

#### a. Verhalten der Jodsäure und der Jodate in wässriger Lösung.

Es wurden zunächst einige Molekulargewichtsbestimmungen nach der Landsberger'schen Siedemethode<sup>11)</sup> ausgeführt und der Dissociationsfactor<sup>12)</sup>  $i$  für die einzelnen Werthe berechnet.

I. Jodsäure,  $\text{HJO}_3 = 175,85$ .

Ver- such Nr.	Substanz in g	Lösungs- mittel in g	gSubstanz auf 100 g Lösungs- mittel	Tempe- raturerhö- hung <sup>13)</sup>	Ge- fundenes Molekular- gewicht	$i$
1	0,318	9,62	3,31	0,120°	143	1,23
2	0,3341	9,65	3,46	0,111°	162	1,09
3	0,5297	10,05	5,27	0,165°	166	1,06
4	0,5381	9,84	5,47	0,190°	150	1,17
5	0,5217	9,47	5,51	0,196°	146	1,20
6	0,5322	9,57	5,56	0,184°	157	1,12
7	0,5851	10,01	5,85	0,201°	151	1,16
8	0,5483	9,06	6,05	0,230°	137	1,28
9	1,0515	9,79	10,74	0,385°	145	1,21
10	2,9353	9,80	29,95	0,772°	202	0,87

<sup>11)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 463; Zeitschr. f. anorg. Chemie **17**, 422.

<sup>12)</sup> Vergl. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 633.

<sup>13)</sup> Eine Correctur der Temperaturerhöhung wurde dadurch bewirkt, dass kurz vor und kurz nach dem Versuche der Siedepunkt des

II. Kaliumjodat,  $KJO_3 = 214,00$ .

Ver- such Nr.	Substanz in g	Lösungs- mittel in g	gSubstanz auf 100 g Lösungs- mittel	Tempe- ratur- erhöhung	Ge- fundenes Molekular- gewicht	i
1	0,2942	10,42	2,82	0,112°	131	1,63
2	0,3444	9,51	3,62	0,137°	137	1,56
3	0,6173	9,70	6,36	0,249°	133	1,61
4	0,6250	9,35	6,68	0,261°	133	1,61
5	0,6610	9,17	7,21	0,277°	135	1,59
6	1,0870	10,08	10,78	0,409°	137	1,56
7	1,1688	9,55	12,24	0,448°	142	1,54
8	2,2512	9,93	22,67	0,791°	149	1,47

III. Kaliumbijdodat,  $KH(JO_3)_2 = 389,85$ .

Ver- such Nr.	Substanz in g	Lösungs- mittel in g	gSubstanz auf 100 g Lösungs- mittel	Tempe- ratur- erhöhung	Ge- fundenes Molekular- gewicht	i
1	0,2935	10,03	2,93	0,143°	106	3,59
2	0,3276	9,59	3,42	0,157°	113	3,37
3	0,5834	10,00	5,83	0,264°	117	3,26
4	0,6028	9,93	6,07	0,260°	121	3,15
5	0,6283	9,64	6,52	0,295°	115	3,31
6	0,7288	8,82	8,26	0,360°	119	3,20
7	1,4013	9,50	14,75	0,605°	127	3,00
8	2,5253	10,81	23,36	1,025°	119	3,20

Zum Vergleich seien noch die auf dem gleichen Wege gefundenen Werthe für Kaliumchlorat angefügt:

Wassers gemessen und von diesen beiden Werthen das arithmetische Mittel genommen wurde.

Kaliumchlorat,  $\text{KClO}_3 = 122,60$ .

Ver- such Nr.	Substanz in g	Lösungs- mittel in g	gSubstanz auf 100 g Lösungs- mittel	Tempe- ratur- erhöhung	Ge- fundenes Molekular- gewicht	i
1	0,1568	9,41	1,67	0,116°	74,7	1,64
2	0,1958	10,11	1,94	0,132°	76,3	1,61
3	0,2586	9,82	2,63	0,172°	79,6	1,54
4	0,5673	10,23	5,55	0,362°	79,6	1,54
5	0,5770	9,83	5,87	0,391°	78	1,57
6	0,5893	9,41	6,26	0,403°	80,1	1,53

Um diese Zahlenwerthe discutiren zu können, ist ein Vergleich der *molekularen Leitfähigkeiten* der zu betrachtenden Verbindungen nothwendig, der in der folgenden Zusammenstellung gegeben ist. Die für Chlor-, Brom- und Jodsäure angeführten Werthe sind von Ostwald<sup>14)</sup>, die des Kaliumjodates und Bijodates von Walden<sup>15)</sup> und die des Kaliumtrijodates neu in vorliegender Arbeit bestimmt.

Molekulare Leitfähigkeit von			
v	$\text{HJO}_3$	$\text{HClO}_3$	$\text{HBrO}_3$
2	181	331	
4	215	341	
8	251	350	
16	282	357	
32	307	363	337
64	327	367	347
128	341	374	357
256	348	377	366
512	353	377	371
1024	354	377	376

<sup>14)</sup> Journ. f. pract. Chem. **32**, 300.

<sup>15)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 63.

Molekulare Leitfähigkeit von			
v	KJO <sub>3</sub>	KH(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	KH <sub>2</sub> (JO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
32	94,3	360,8	578
64	97,7	393,2	653
128	100,5	416,1	708
256	102,6	430,7	737
512	104,3	438,4	767
1024	105,4	442,5	789

Die Leitfähigkeitswerthe der Jodsäure zeigen, worauf schon Ostwald hinwies, wesentliche Verschiedenheit von denen der anderen analog zusammengesetzten Halogenoxysäuren. Dagegen verhält sich Kaliumjodat in dieser Beziehung wie ein normales Salz einer einbasischen Säure und entspricht ganz dem Bromat und Chlorat. Daraus zog Walden den Schluss, dass „die Jodsäure in den wässrigen Lösungen ihrer Salze nicht als Doppelmolekül  $J_2O_6H_2$  reagirt, sondern sich vollständig analog der Chlorsäure und Bromsäure verhält, also — wie diese — einbasisch und von der Formel  $JO_2OH$  ist“.

Aus der Leitfähigkeit des Bijodates, dem sich das hier gemessene Trijodat vollständig anschliesst, folgert Walden weiterhin, dass „die sogenannten sauren Jodate in wässriger Lösung zerfallen unter Abspaltung freier Säure“. Und zwar zieht er diesen Schluss aus dem Ergebniss, dass die Leitfähigkeit von  $KH(JO_3)_2$  nicht viel zurückbleibt hinter der Summe der Leitfähigkeiten von  $[KJO_3 + HJO_3]$ . Dasselbe gilt, wie nachfolgende Tabelle zeigt, auch für das Trijodat.

Molekulare Leitfähigkeit von			
v	KH(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[KJO <sub>3</sub> + HJO <sub>3</sub> ]	Differenz
32	360,8	401	(40)
64	393,2	425	(32)
128	416,1	442	(26)
256	430,7	451	(20)
512	438,4	457	(19)
1024	442,5	459	(17)

Molekulare Leitfähigkeit von			
$\nu$	$\text{KH}_3(\text{JO}_3)_3$	$[\text{KJO}_3 + 2\text{HJO}_3]$	Differenz
32	578	708	(130)
64	653	752	(99)
128	708	783	(75)
256	737	799	(62)
512	767	810	(43)
1024	789	813	(24)

Gegen diese Schlussfolgerungen ist, soweit sie sich auf die *Salze der Jodsäure* beziehen, kaum etwas einzuwenden; jedoch erscheint es als vollständig unberechtigt, wenn man daraus auch die Basicität der *freien Säure* selbst ableiten will. Die normalen Jodate verhalten sich wie Salze einer einbasischen Säure; daraus kann man aber ebensowenig die Einbasicität der Jodsäure folgern, wie aus der Leitfähigkeit<sup>16)</sup> von Mononatriumarsenat oder Phosphat die Einbasicität der Phosphorsäure bzw. Arsensäure. Die sauren Jodate verhalten sich in wässriger Lösung wie Gemische von normalem Jodat und Jodsäure. Auch dies spricht ebensowenig gegen eine Mehrbasicität der Jodsäure, wie etwa der Zerfall von Bisulfat in wässriger Lösung in normales Sulfat und Schwefelsäure gegen die Zweibasischkeit der Schwefelsäure.

Bestätigt werden diese Folgerungen durch die obigen Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen.

*Das Kaliumjodat verhält sich völlig analog dem Kaliumchlorat.*  $i$  ist für beide Körper bei einander ungefähr entsprechenden Verdünnungen gleich gross. Die für Kaliumbijodat erhaltenen Werthe machen den Zerfall des Salzes in vier Ionen sehr wahrscheinlich, da der Werth für  $i$  mehr als doppelt so gross als für die in zwei Ionen gespaltenen Moleküle ist.

Während nun aber die gefundenen Molekulargewichte für Kaliumjodat, Kaliumchlorat und Kaliumbijodat zum Theil regelmässig mit abnehmendem Procentgehalt an gelöster Substanz und zunehmender Dissociation abnehmen oder wenigstens unter

<sup>16)</sup> Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 53.

einigen Schwankungen eine deutliche Tendenz in dieser Richtung erkennen lassen, fehlt diese Eigenschaft fast vollständig den für Jodsäure erhaltenen Molekulargewichten, ein Umstand, der in directem Widerspruch mit der gerade bei der Jodsäure mit der Verdünnung so stark zunehmenden Leitfähigkeit steht. Des weiteren zeigen die Werthe für  $i$ , welche 1 für alle Verdünnungen um weniges übersteigen, dass unmöglich hier eine normale Dissociation eines Moleküls  $HJO_3$  in zwei Ionen stattgefunden haben kann. Eine starke einbasische Säure dieser Zusammensetzung müsste bedeutend höhere Werthe für  $i$  geben. Dagegen sind die erhaltenen Werthe vollständig erklärlich, sowie man annimmt, dass eine zweibasische Säure  $H_2J_2O_6$  vorliegt, ein Molekül, das wie bei allen zweibasischen Säuren primär grösstentheils in die Ionen  $H^+ \overset{-}{H}J_2O_6$ , theilweise in die Ionen  $2H^{++} \overset{=}{J_2}O_6$  zerfällt. Bei dieser Annahme würde der Werth für  $i = 2,3-2,4$  im Durchschnitt mit dem theoretischen gut übereinstimmen. Und hierdurch werden dann weiterhin auch die scheinbar anormalen Ostwald'schen Leitfähigkeitswerthe dahin interpretirt, dass man es nicht mit einer einbasischen, sondern mit einer zweibasischen Säure zu thun hat. Rechnet man nämlich die molekularen Leitfähigkeiten der Jodsäure für die Formel  $H_2J_2O_6$  um, so findet man, wie folgende Tabelle zeigt, dass hier eine sich ganz normal verhaltende zweibasische Säure von der ungefähren Stärke der Selensäure vorliegt.

$\mu$  für:

v	$H_2J_2O_6$	$H_2SeO_4$ <sup>17)</sup>
4	362	439
8	430	467
16	502	500
32	564	539
64	614	587
128	654	632
256	682	675
512	696	698
1024	706	721
2048	708	

<sup>17)</sup> Ostwald, Journ. f. pract. Chem. **32**, 300.



*b. Molybdänjodsäure Salze.*

Eine Untersuchung dieser Verbindungen wurde in der Hoffnung unternommen, dass die Basicität der Jodsäure sich in ihren complexen Salzen deutlicher offenbaren würde, als in den einfachen Verbindungen; denn es war zu erwarten, dass sie sich ähnlich verhalten würde wie etwa die Phosphorsäure, Kieselsäure oder Borsäure, deren complexe Molybdate und Wolframate bekanntlich die höchste beständige Basicität der Säuren zu Tage treten lassen.

Doppelsäuren des Jodes sind schon früher bekannt geworden, so Verbindungen mit Schwefelsäure und Salzsäure<sup>18)</sup>, die als wahre Doppelsalze aufzufassen sind. Verbindungen der Jodsäure mit der Chromsäure wurden von Berg<sup>19)</sup> entdeckt und in ausgezeichneter Weise untersucht. Alle diese Körper unterzog Blomstrand<sup>20)</sup> einer erneuten Untersuchung, der das Gebiet durch Entdeckung von Verbindungen der Jodsäure mit Molybdänsäure und Wolframsäure bereicherte. Zur Bereitung von Salzen der Jodmolybdänsäure stellte er die freie Säure dar durch Verreiben von Baryumjodat und Baryummolybdat bei gelinder Wärme mit verdünnter Schwefelsäure. Das nur schwierig klar zu erhaltende Filtrat enthielt dann die freie Jodmolybdänsäure, die der Phosphormolybdänsäure ganz analog mit Kalium- und Ammonium-, nicht aber mit Natriumsalzen einen Niederschlag geben soll.

Neuerdings hat P. Chrétien<sup>21)</sup> Verbindungen der Jodsäure mit Molybdänsäure, Wolframsäure, sowie weiter mit Phosphorsäure und Vanadinsäure dargestellt. Er löste 100 g Natrium-

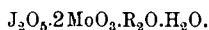
<sup>18)</sup> Millon, Ann. chim. phys. [3] **12**, 330; Serullas, Poggendorff's Annalen **18**, 97 nach Ann. chim. phys. **43**, 113; Rammeisberg, Poggendorff's Annalen **44**, 545 u. a. O.; Ditte, Compt. rend. **70**, 621.

<sup>19)</sup> Compt. rend. **104**, 1514—17.

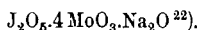
<sup>20)</sup> Journ. f. pract. Chem. **50**, 305.

<sup>21)</sup> Compt. rend. **123**, 178—180 und sehr ausführlich Ann. chim. phys. [7] **15**, 358—432. Letztere Arbeit ist erst nach der Vollendung vorliegender Versuche erschienen.

jodat in drei bis vier Liter Wasser, setzte 70 g Molybdänsäureanhydrid hinzu und kochte die Suspension; nach kurzer Zeit waren an Stelle der Molybdänsäurekrystalle mikroskopisch kleine, glänzende Nadelchen getreten. Er erhielt auf diese Weise Salze von der allgemeinen Formel



Sättigte er Natriumjodat mit der sogenannten gelben Molybdänsäure  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ab, so erhielt er eine Verbindung



Bei den vorliegenden Versuchen wurde unabhängig von Chrétien folgendermassen gearbeitet: Kocht man ein Alkali-jodat längere Zeit mit etwas weniger als der dem Verhältniss 1:1 entsprechenden Menge Molybdäntrioxyd und filtrirt die siedend heisse Lösung von einem gebildeten Niederschlage möglichst schnell ab, so krystallisiren aus dem klaren Filtrat reichliche Mengen von mikrokrystallinischen, farblosen, stark glänzenden Prismen, die bei sämmtlichen dargestellten Alkalisalzen das völlig gleiche Aussehen haben. Bei einem nochmaligen Auskochen des Rückstandes erhält man weitere Mengen des Salzes.

Die Salze sind ausnahmslos in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in grösseren Mengen dagegen werden sie von Wasser bei längerem Sieden gelöst. Aus den heiss gesättigten Lösungen krystallisiren sie fast völlig, wenn auch langsam, wieder aus.

Die Analysen<sup>23)</sup> der über Schwefelsäure getrockneten Salze führten zu folgenden Ergebnissen:

<sup>22)</sup> Merkwürdigerweise nimmt Chrétien auf diese Körper, die er nur in einer vorläufigen Mittheilung erwähnt, nicht mehr Bezug in seiner zweiten umfassenden Arbeit.

<sup>23)</sup> Jodsäure wurde mit Kaliumjodid und Schwefelsäure umgesetzt und das Jod mit Thiosulfat titrirt. Molybdän wurde durch Schwefelwasserstoff unter Druck gefällt und das Schwefelmolybdän nach Muthmann und Nagel (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2013) auf dem Gooch-Tiegel behandelt; im Filtrat wurden die fixen Alkalien bestimmt.

I. *Kaliummolybdänjodat*,  $K_2OJ_2O_5 \cdot 2MoO_3$ .

	Berechnet		Gefunden	
$K_2O$	94,3	13,17	13,49	13,70
$J_2O_5$	333,7	46,61	46,36	46,29
$2MoO_3$	288	40,22	40,12	40,05

II. *Natriummolybdänjodat*,  $Na_2OJ_2O_5 \cdot 2MoO_3 + 2H_2O$ .

	Berechnet		Gefunden	
$Na_2O$	62,10	8,63	9,36	9,22
$J_2O_5$	333,70	46,36	46,24	46,21
$2MoO_3$	288	40,01	39,55	—
$2H_2O$	36,04	5,01	—	—

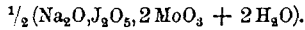
III. *Ammoniummolybdänjodat*,  $(NH_4)_2OJ_2O_5 \cdot 2MoO_3$ .

	Berechnet		Gefunden	
$(NH_4)_2O$	52,16	7,74	7,53	—
$J_2O_5$	333,70	49,52	49,38	49,34
$2MoO_3$	288	42,74	43,55	43,79

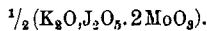
Diese Salze sind mit den von Chrétien erhaltenen unzweifelhaft identisch. Dagegen bestehen wesentliche Unterschiede zwischen ihnen und den von Blomstrand beschriebenen Verbindungen von, bis auf den Wassergehalt, ganz gleicher Zusammensetzung. Blomstrand's Kaliumsalz,  $K_2OJ_2O_5 \cdot 2MoO_3 + 4H_2O$ , ist nur undeutlich krystallinisch und getrocknet von matter Farbe; das hier beschriebene wasserfreie jodmolybdänsaure Salz dagegen ist deutlich mikrokristallinisch von seidenartigem Glanz. Blomstrand's Natriumjodmolybdat ist so leicht löslich, dass es ihm nicht gelang, es krystallisirt zu erhalten, während das vorliegende Natriumjodmolybdat noch beträchtlich schwerer löslich ist als das Kaliumsalz. Die Löslichkeit bei  $12^\circ$  ist für das Kaliumsalz = 4,48 g, für das Natriumsalz = 3,35 g im Liter. Die Leitfähigkeit der hier beschriebenen Jodmolybdate des Kaliums und Natriums liess sich leicht messen, da die Salze, einmal in der Wärme gelöst, erst nach längerer Zeit in der Kälte wieder auskrystallisiren. Blomstrand's Kaliumsalz hingegen, das ganz rein darzustellen niemals gelungen ist, krystallisirte unter Zersetzung aus der Lösung zu rasch wieder aus, als dass die Leitfähigkeit gemessen werden konnte. Es

liegen also, wie auch hieraus hervorgeht, wahrscheinlich zwei isomere Reihen vor.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben folgende Werthe:



v	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu$ Mittel
32	167,8	165,7	166,7
64	194,1	192,8	193,4
128	213,5	211,4	212,5
256	222,7	225,2	223,9
512	232,2	232,1	232,2
1024	241,9	241,6	241,8



v	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu$ Mittel
32	189,4	190,6	190,0
64	211,9	214,6	213,2
128	232,7	230,3	231,5
256	242,5	241,3	241,9
512	250,7	250,4	250,6
1024	261,6	261,4	261,5

Die stark ansteigenden äquivalenten Leitfähigkeiten zeigen, dass hier unzweifelhaft saure Salze vorliegen; da nun die Molybdänjodate complexe Verbindungen sind, so war zu erwarten, dass durch Zusatz molekularer Mengen von Alkali sich die entsprechenden Reihen neutraler Salze würden darstellen lassen. Merkwürdigerweise verliefen diese Reactionen stets unter vollständiger Spaltung des Moleküls; bei Zusatz von einem Molekül KOH auf ein Molekül  $\text{KJO}_3 \cdot \text{MoO}_3$  in Lösung schied sich ein Gemisch von Kaliumjodat mit saurem Molybdat aus.

Diese Beobachtung gestattet, zusammen mit den oben angeführten Resultaten der Untersuchungen der Jodsäurelösungen, Schlussfolgerungen über die Constitution der Jodsäure und der Jodate, die im wesentlichen die schon mehrfach citirten Anschauungen Blomstrand's bestätigen:

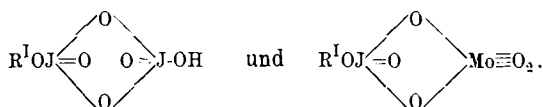
1) Die freie Jodsäure ist eine zweibasische Säure der Zusammensetzung  $H_2J_2O_6$ .

2) Die Bijodate sind atomistische Verbindungen der Zusammensetzung  $R^I HJ_2O_6$ .

3) Die complexen Molybdänjodate und ihre analogen Verbindungen sind saure Salze der Zusammensetzung  $R^I JO_3 MoO_3$ , die den Bijodaten analog constituirt sind.

4) Neutralisirt man die Bijodate oder die complexen Jodate, so tritt in beiden Fällen eine Spaltung des Anions ein und es bilden sich neutrale Jodate: Salze einer hypothetischen einbasischen Jodsäure.

Die Analogie der Bijodate und complexen Jodate kommt in den von Blomstrand vorgeschlagenen Constitutionsformeln zum Ausdruck:



Bei den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen gelang es, das schon vielfach vergeblich gesuchte Silberjodatammoniak zu gewinnen. Die Darstellung glückte vermöge des kleinen Kunstgriffs, dass die Lösung von Silberjodat in concentrirtem Ammoniak unter einer Glasglocke über Aetzkalistücken eingedunstet wurde, ohne dass während des Versuches die Glasglocke gelüftet wurde. In der sehr stark ammoniakalischen Atmosphäre krystallisirte die Verbindung in stark glänzenden, weissen, bis zu 4 cm langen Nadeln, die am Tageslicht an der Oberfläche schwach grauviolett wurden.

	Berechnet für		Gefunden	
	$AgJO_3 \cdot 2NH_3$			
Ag	107,93	34,06	} 74,09	73,90
J	126,85	40,03		
O <sub>3</sub>	48,00	15,14		
2NH <sub>3</sub>	34,14	10,77	10,49	10,46

## II. Die Ueberjodsäure.

a. Die Silberperjodate <sup>24)</sup>).

Die Eigenschaft der Ueberjodsäure, mehrbasische Salze der verschiedensten Sättigungsstufen zu bilden, tritt vor allem in ihren Silbersalzen sowie in den Quecksilberoxydulsalzen zu Tage. Von diesen sind die ersteren vermöge ihrer Krystallisationsfähigkeit die besser charakterisirten und aus diesem Grunde mehrfach untersucht worden. Trotzdem bestehen zwischen den Angaben der verschiedenen Autoren noch zahlreiche Widersprüche, die hier nicht einzeln aufgezählt werden sollen. Um Klarheit in dieses Gebiet zu bringen und vor allem auch, um, wenn möglich, aus dem Verhalten und der Bildungsweise der Verbindungen festzustellen, welches Salz als das *normale* und welche Verbindungen eventuell als saure oder basische Salze der Ueberjodsäure zu betrachten sind, wurden die Silbersalze wiederum untersucht.

Als *Ausgangspunkt der Untersuchung* wurde das zuerst von Magnus und Ammermüller beschriebene *zweibasische Silberperjodat*,  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ , genommen, das durch Fällen einer stark salpetersauren Lösung von  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  <sup>25)</sup> mit Silbernitrat und Umkrystallisiren des gelbgrünen, krystallinischen Niederschlages aus verdünnter Salpetersäure in strohgelben Krystallen erhalten wurde.

Die Analyse <sup>26)</sup> des Salzes ergab folgende Werthe:

<sup>24)</sup> Magnus und Ammermüller, Poggendorff's Annalen **28**, 514; Rammelsberg, Poggendorff's Annalen **134**, 368; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **2**, 17; Journ. f. prakt. Chem. **103**, 278; Berl. Akad. Ber. 1867, Nov.; Lautsch, Journ. f. pract. Chem. **100**, 65; Ferlund, Journ. f. pract. Chem. **100**, 99 nach Öfvers. of Akad. Förh. **23**, 1866 No. 7 und 8; J. Dieck, Inaug.-Dissert., Freiburg 1890.

<sup>25)</sup> Dargestellt durch Einleiten von Chlor in eine siedende Lösung von einem Theil Jod in sieben Theilen reinsten Natriumcarbonates.

<sup>26)</sup> Abgewogene Mengen der Salze wurden im Porzellantiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht und das entstandene Jodsilber gewogen.

	Berechnet für $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$		Gefunden	
2 Ag	215,86	48,87	48,76	49,00
3 H	3,03	0,69	—	—
J	126,85	28,72	28,75	—
6 O	96,00	21,73	—	—

### 1. Einwirkung von Wasser auf $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ .

Fügt man zu einer Suspension von  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  in Wasser nur so viel Salpetersäure, dass gerade Lösung eintritt, so erhält man bei Zusatz von neutralem Silbernitrat, je nachdem die Temperatur der Lösung  $20^\circ$ ,  $50^\circ$  und  $100^\circ$  beträgt, einen hellbraunen, einen grauschwarzen und einen schwarzen Niederschlag. In diesen drei Salzen hat sich in aufsteigender Reihe Silber angereichert. Die Analysen ergaben, dass man es bei dem ersten Salz mit dem fast reinen zweibasischen gelben Silbersalz von Magnus und Ammermüller zu thun hat; bei dem dritten ist der Silbergehalt genau einem dreibasischen Silbersalz  $\text{Ag}_3\text{JO}_5$  entsprechend, während bei dem zweiten Salz der Silbergehalt ungefähr einem  $2\frac{1}{2}$ -basischen Salze entspricht. Es ist also dem anfänglich entstandenen Salze  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  Ueberjodsäure entzogen worden.

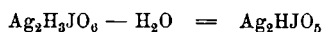
Die Analysen ergaben folgende Werthe:

I. Hellbraun.		II. Grauschwarz.		III. Schwarz.					
Berechnet für	Gefunden	Gefunden		Berechnet für	Gefunden				
$\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$		$\text{Ag}:\text{J}=2,43:1$		$\text{Ag}_3\text{JO}_5$					
Ag	48,87	49,38	49,47	53,10	53,13	323,8	61,02	60,61	61,14
AgJ	77,59	77,57	—	78,84	—	126,9	23,90	—	23,83
O	—	—	—	—	—	80	15,08	—	15,03

Eine andere Menge wurde mit Salpetersäure, nöthigenfalls in der Hitze, gelöst und mit einer Rhodanammiumlösung titirt. Die Differenz der beiden Bestimmungen ergibt den Gehalt des Körpers an Jod. Bei der Titration ist die Lösung möglichst kühl zu halten, da bei einer Temperatur von circa  $25^\circ$  die Endreaction wahrscheinlich unter dem Einflusse der Ueberjodsäure nur kurze Zeit sichtbar ist und daher leicht übersehen werden kann.

Bei Einwirkung von Wasser auf das *Silbersalz*  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ , *gewissermassen im status nascendi*, verläuft, wie obige Tabelle zeigt, die Reaction säureentziehend und bleibt beim dreibasischen Silbersalz  $\text{Ag}_3\text{JO}_5$  stehen. Das Product II ist ein Gemenge von  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  und  $\text{Ag}_3\text{JO}_5$ .

Lässt man Wasser auf das schon *fertig gebildete Salz*  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  einwirken, so geht die hellgelbe Farbe desselben zunächst beim Kochen in rothbraun über. Es ist eine Anhydridbildung eingetreten und nach der Gleichung



ein anderes Hydrat entstanden.

	Berechnet für		Gefunden	
	$\text{Ag}_2\text{HJO}_6$			
2 Ag	215,8	59,95	51,00	51,11
H	1	0,22	—	—
J	126,9	29,95	29,94	—
5 O	80	18,88	—	—

Kocht man das rothbraune Product weiter, so geht die Farbe in Schwarz über und die Lösung wird stark sauer, ein Zeichen, dass nunmehr auch Säureentziehung eintritt. Man erhält hierbei jedoch kein einheitliches Product, vielmehr stellt sich nach einiger Zeit beim Sieden ein Gleichgewichtszustand ein und die in der Lösung vorhandene freie Jodsäure verhindert eine weitere Einwirkung des Wassers. Kocht man jedoch mit grossen Mengen Wassers, die man von Zeit zu Zeit abdecantirt und so lange erneuert, bis bei weiterem Sieden keine saure Reaction mehr auftritt, so erhält man ein einheitliches schwarzes Krystallpulver, das fünfbasische Silbersalz.

	Berechnet für		Gefunden	
	$\text{Ag}_5\text{JO}_6$			
5 Ag	539,65	70,77	70,93	70,88
J	126,85	16,64	16,42	—
6 O	96	12,59	—	—



2. *Einwirkung von Ammoniak auf  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ .*

In ähnlicher Weise wie Wasser, nur natürlich energischer, wirkt Ammoniak auf die Silberperjodate ein, da die Säureentziehung durch Bildung von Ammoniumperjodat begünstigt wird.

Versetzt man eine *salpetersaure Lösung* von  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  tropfenweise in der Kälte mit Ammoniak, so fällt zuerst das angewendete gelbe Salz unverändert wieder aus; fährt man jedoch mit dem Zusatz von Ammoniak fort, so geht es dann in ein braunes Salz über, das, in der Flüssigkeit erwärmt, deutlich mikrokrySTALLINISCH wird. Es löst sich leicht in einem Ueberschusse von Ammoniak und kann aus dieser ammoniakalischen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure wieder gefällt werden.

Die Analyse zeigt, dass auch hier das fünfbasische Salz vorliegt.

	Berechnet für	Gefunden			
	$\text{Ag}_5\text{JO}_6$				
Ag	70,77	} 87,19	70,75	70,30	70,50
J	16,42		16,50	16,64	

Lautsch<sup>27)</sup> will auf die gleiche Weise das vierbasische Silbersalz  $(\text{Ag}_3\text{O})_4\text{J}_2\text{O}_7$  erhalten haben. Seine Analysen stimmen zwar ungefähr auf die angenommene Formel, sie weichen aber bei den einzelnen Darstellungen erheblich von einander ab. Beispielsweise variiren die Werthe für Silber von 65,11 pC. bis 67,08 pC., also fast um zwei Procent, was ein Beweis dafür ist, dass er noch nicht das Endproduct der Reaction von Ammoniak auf das Silberperjodat vor sich gehabt hat.

Behandelt man  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  *in festem Zustande* längere Zeit mit kaltem oder warmem Ammoniak, so erhält man als Endproduct schliesslich auch das fünfbasische Silbersalz. Doch dauert die Reaction hierbei viel länger und wird je nach der feinen Vertheilung des verwendeten gelben Salzes mehr oder weniger vollständig.

<sup>27)</sup> loc. cit.

3. *Einwirkung von Silberoxyd auf  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ .*

Versetzt man allmählich eine siedende verdünnte salpetersaure Lösung dieses Salzes mit einem geringen Ueberschusse von reinem, frischgefälltem Silberoxyd und filtrirt heiss von dem nicht gelösten Silberoxyd ab<sup>28)</sup>, so scheidet sich beim Abkühlen sofort ein schwarzes, deutlich krystallinisches Pulver, aus stark verdünnten Lösungen mitunter in grösseren Krystallen aus, das in der Uebersicht braunschwarz erscheint.

Dasselbe erwies sich als das dreibasische Silbersalz, das nach dieser Methode sicher und einwandfrei rein zu erhalten ist. Die oben angegebene Darstellungsweise durch Einwirkung von Wasser bei 100° auf Lösungen von  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  führt nicht immer zum Ziele, da hierbei leicht Gemische entstehen können.

	Berechnet für		Gefunden	
	$\text{Ag}_3\text{JO}_6$			
3Ag	323,79	61,02	60,47	61,02
J	126,85	23,90	24,36	23,73
5O	80,00	15,08	—	—

4. *Umsetzung von Natriumperjodat mit Silbernitrat.*

Schüttelt man eine Suspension von  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  in kaltem Wasser längere Zeit mit einem grossen Ueberschuss einer neutralen Silbernitratlösung, so erhält man einen schwarzen Niederschlag von  $\text{Ag}_5\text{JO}_6$  (Ag 69,97 gefunden, 70,77 berechnet; AgJ 86,65 gefunden, 87,71 berechnet).

Rascher geht die Einwirkung vor sich, wenn man statt des Salzes  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  das in Wasser leicht lösliche Mononatrium-

<sup>28)</sup> Bei der Filtration von siedenden oder heissen Lösungen überjodsaurer Salze sind Papierfilter zu vermeiden, da immer eine theilweise Reduction zu jodsaurer Salzen eintritt. Man kann dies leicht bei den Lösungen der überjodsaurer Silbersalze beobachten, da man stets einen feinen Niederschlag von weissem jodsaurer Silber erhält. Auch bei längerem Kochen in salpetersaurer Lösung tritt schon eine geringe Reduction ein. Es empfiehlt sich, bei nothwendigem Filtriren einen mit einer Asbestlage versehenen Goochtiiegel zu verwenden.

perjodat,  $\text{NaJO}_4$ , anwendet. Auf diesem Wege wurde ein Silber-  
salz erhalten, dessen Analyse folgende Werthe ergab: Ag  
70,17 pC., 70,28 pC.; Glührückstand 86,78 pC.

Die in Vorstehendem beschriebenen Reactionen scheinen unzweideutig dafür zu sprechen, dass *das fünfbasische Silber-  
salz als das normale zu bezeichnen* ist, während die anderen Sättigungsstufen saure Salze einer Ueberjodsäure  $\text{H}_5\text{JO}_6$  sind. Sowohl bei der Einwirkung von Wasser, wie von Ammoniak auf die anderen Silberperjodate, wie endlich bei der doppelten Umsetzung der Natriumsalze mit Silbernitrat bildet sich stets das Salz  $\text{Ag}_5\text{JO}_6$ , was um so sicherer für obige Annahme spricht, als Silber im Allgemeinen nicht die Eigenschaft hat — auch schwachen Säuren gegenüber —, basische Salze zu bilden.

Es existiren die folgenden Silberperjodate:  $\text{AgJO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  und seine Anhydride  $\text{Ag}_2\text{HJO}_5$  und  $\text{Ag}_4\text{J}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Ag}_3\text{JO}_6$ ,  $\text{Ag}_5\text{JO}_6$ , während das vierbasische von Lautsch angeblich erhaltene Salz aus der Literatur zu streichen ist.

*b. Verhalten der Perjodate in wässriger Lösung.*

Hierüber liegen einige Messungen von Ostwald<sup>29)</sup> und Walden<sup>29)</sup> vor, welche die molekularen Leitfähigkeiten bestimmt haben. Sie erhielten die folgenden Werthe:

v	Ueberjod- säure	Mono- natrium- perjodat	Di- natrium- perjodat	Tri- natrium- perjodat	Penta- natrium- perjodat
4	101	—	—	—	—
8	130	—	—	—	—
16	168	—	72,9	—	—
32	209	87,4	82,3	107,2	141,2
64	253	90,5	90,5	119,8	153,0
128	293	92,9	96,1	126,3	159,0
256	326	95,0	100,0	129,2	160,5
512	351	96,5	102,7	128,1	159,3
1024	363	97,8	104,3	125,9	155,0

<sup>29)</sup> loc. cit.

Nach Ostwald beweisen die für die Ueberjodsäure gefundenen Zahlen die mehrbasische Natur der Säure.

Aus der Leitfähigkeit der Natriumperjodate zieht Walden kurz folgende Schlüsse:

1) Nur das Mononatriumsalz ist beständig und aufzufassen als Salz einer Metaüberjodsäure.

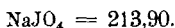
2) Dieses Salz leitet sich von einer einbasischen Säure ab, wie das Natriumperchlorat, und seine Formel ist  $\text{NaJO}_4$ .

3) Ist der Natriumgehalt höher, als es dem Verhältniss 1 : 1 entspricht, so resultiren unbeständige Salze.

4) Diejenigen Salze, in welchen auf ein Molekül des Hydrates  $\text{H}_5\text{JO}_6$  fünf Atome eines einwerthigen Metalls kommen, sind basische Salze.

Diese Schlussfolgerungen widersprechen nur scheinbar dem im vorigen Abschnitte erhaltenen Ergebniss, dass das fünf-basische Silberperjodat der normalen Basicität der Ueberjodsäure entspricht. Verbindungen schwächerer Säuren mit starken Basen verhalten sich in wässriger Lösung oft wie basische Salze und die normale Basicität der Säure kommt erst in ihren Verbindungen mit schwachen Basen zum Ausdruck. Es braucht wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, dass dies z. B. für die doch unzweifelhaft dreibasische Phosphorsäure und Arsensäure gilt.

Das Mononatriumperjodat verhält sich wie das normale Salz einer einbasischen Säure; dieses Resultat der Messungen Walden's wurde durch Bestimmung des Dissociationsgrades nach der Landsberger'schen Siedemethode vollständig bestätigt, die folgende Werthe ergab:

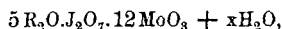


Ver- such Nr.	Ange- wandte Substanz in g	Lösungs- mittel in g	g Substanz auf 100 g Lösungs- mittel	Tem- peratur- erhöhung	Molekular- gewicht	i
1	0,4145	9,21	4,50	0,180°	130	1,65
2	0,5305	9,62	5,51	0,230°	125	1,71
3	0,5375	9,30	5,78	0,240°	125	1,71
4	0,6337	9,30	6,81	0,280°	126	1,70
5	0,7598	9,41	8,07	0,341°	123	1,74
6	0,8344	9,29	8,98	0,374°	125	1,71
7	1,0491	9,33	11,24	0,461°	127	1,68
8	1,5584	9,23	16,88	0,702°	125	1,71

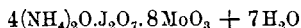
*c. Wolframüberjodsäure Salze.*

Die complexen Salze der Ueberjodsäure wurden von Blomstrand<sup>30)</sup> aufgefunden. Nach misslungenen Versuchen, Chromsäure mit der Ueberjodsäure zu verbinden, gelang es ihm, Verbindungen der Perjodate mit Molybdänsäure herzustellen. Das Resultat seiner Forschung waren drei Reihen von Salzen.

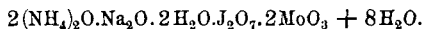
Hexamolybdänperjodate vom Typus



Ammoniumtetramolybdänperjodat von der Formel



und das Natriumammoniummonomolybdänperjodat



Die Hexamolybdänperjodate erhielt er, indem er entsprechende Mengen von Dinatriumperjodat, Natriumcarbonat und Molybdänsäure in Wasser erhitzte. Aus den Hexamolybdänperjodaten erhielt er die beiden anderen Reihen durch Fällen mit Ammoniak. Dass auch Wolframsäure in ähnlicher Weise auf Perjodate einwirkt, erwähnt Blomstrand ebenfalls, ohne jedoch diese Reaction weiter zu verfolgen.

<sup>30)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. **1**, 92.

Es gelang, zwei Reihen von Verbindungen der Ueberjodsäure mit der Wolframsäure, die sich ableiten von der Hexawolframüberjodsäure und der Monowolframüberjodsäure, zu isoliren.

### I. Hexawolframperjodate.

Eine Lösung von einem Molekül Dinatriumperjodat,  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{J}_2\text{O}_6$ , und anderthalb Molekülen Natriumcarbonat wurde in der Siedehitze mit frisch gefällter säurefreier Wolframsäure versetzt, bis eine von überschüssiger Wolframsäure herrührende deutlich gelbe Farbe des Niederschlages selbst nach längerem Sieden nicht mehr verschwand. Ehe die Absättigung erreicht war, bildete sich im Wasser ein je nach der angewandten Menge mehr oder weniger dicker, krystallinischer Niederschlag von allerdings nicht reinem Monowolframperjodat. Aus der filtrirten und auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampften Lösung krystallisirte in Kürze eine grosse Menge mikroskopischer Nadeln aus, die sehr reines Pentanatriumhexawolframperjodat darstellten. Dieselben wurden abgesaugt erst auf Thon und dann über Schwefelsäure getrocknet.

Aus der Mutterlauge kann man weitere Mengen des Salzes gewinnen.

Die Analyse<sup>31)</sup> ergab folgende Werthe: .

	Berechnet für		Gefunden	
	$5\text{Na}_2\text{OJ}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{WO}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$			
$5\text{Na}_2\text{O}$	310,50	8,28	8,43	8,61
$\text{J}_2\text{O}_7$	365,70	9,76	9,77	9,79
$12\text{WO}_3$	2784	74,27	73,72	73,99
$16\text{H}_2\text{O}$	288,32	7,69	—	—

Die Lösungen des Salzes gaben folgende Reactionen:

Mit Kaliumchlorid oder Strontiumchlorid versetzt schieden sich nach einiger Zeit krystallinische Krusten aus. Mit Baryum-,

<sup>31)</sup> Zur titrimetrischen Bestimmung der Ueberjodsäure wurde die Abscheidung von Jod aus dem Lösungsgemisch des Salzes mit Jodkalium nicht mittelst Schwefelsäure, sondern mittelst Phosphorsäure oder phosphorsäurehaltiger Schwefelsäure bewirkt, um das störende Ausfallen der Wolframsäure zu verhindern. Die übrigen Bestandtheile wurden in der üblichen Weise bestimmt.

Silber-, Mercurio- und Bleisalzen bildeten sich sofort weisse Niederschläge, die beim Baryum in undeutlichen, beim Silber in deutlichen Nadeln krystallisirten. Mit Kupfersalzen erhält man nach kurzer Zeit krystallinische, schwach blau gefärbte Fällungen. Mit Ammoniumchlorid, Calciumchlorid, Mercurinitrat erhält man keine Niederschläge. Durch Säuren wird das Salz unter Abscheidung von Wolframsäure zersetzt.

Analysirt wurden das Kalium-, Strontium- und Baryumsalz. Hierbei wurden die folgenden Resultate erzielt:

	Berechnet für		Gefunden	
	$5K_2O \cdot J_2O_7 \cdot 12WO_3 + 8H_2O$			
$5K_2O$	471,50	12,52	12,72	12,88
$J_2O_7$	365,70	9,71	9,79	9,80
$12WO_3$	2784	73,93	73,04	73,12
$8H_2O$	144,16	3,83	—	—

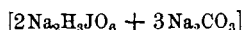
	Berechnet für		Gefunden	
	$5SrO \cdot J_2O_7 \cdot 12WO_3 + 28H_2O$			
$5SrO$	518	12,42	12,38	12,20
$J_2O_7$	365,7	8,77	8,75	8,80
$12WO_3$	2784	66,73	66,34	66,55
$28H_2O$	504,28	12,08	—	—

	Berechnet für		Gefunden	
	$5BaO \cdot J_2O_7 \cdot 12WO_3 + 12H_2O$ <sup>32)</sup>			
$5BaO$	767	18,56	18,04	18,11
$J_2O_7$	365,7	8,85	8,84	8,93
$12WO_3$	2784	67,36	64,83	64,89
$12H_2O$	216,24	5,23	—	—

## II. Monowolframperjodate.

### 1. Trinatriummonowolframperjodat.

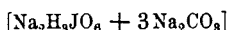
Wie vorhin erwähnt, ist der beim Absättigen von



mit  $WO_3$  anfangs entstehende Niederschlag von Natriummonowolframperjodat immer mehr oder weniger mit Natriumperjodat und Wolframsäure verunreinigt.

<sup>32)</sup> Bei 100° getrocknet.

Reiner erhält man das Salz, wenn man eine Lösung von reinem Natriumhexawolframperjodat mit dem Gemisch



kocht. Es scheidet sich dann in gleicher Weise als Niederschlag aus. Am reinsten und einfachsten erhält man es jedoch auf folgende Weise:

In eine siedende Lösung von parawolframsaurem Natrium wird Dinatriumperjodat in kleinen Portionen eingetragen. Während anfangs eine klare Lösung entsteht, erscheint bei weiterem Zusatz und fortgesetztem Sieden eine krystallinische Fällung, die immer stärker wird, bis schliesslich die ganze Flüssigkeit mit dem Niederschlage angefüllt ist. Es empfiehlt sich auf 20 g Parawolframat etwa 15 g Perjodat anzuwenden. Man hört mit dem Erhitzen erst auf, wenn man in dem Niederschlage unter dem Mikroskop nicht mehr die charakteristischen Blättchen des Perjodates findet. Sollte selbst nach längerem Sieden das Perjodat nicht ganz verschwunden sein, so fügt man noch etwas Parawolframat hinzu.

Man verdünnt nunmehr die Flüssigkeit und decantirt von dem sich rasch absetzenden, specifisch schweren Niederschlag, der sich sehr schlecht absaugen lässt, drei bis vier Mal ab und bringt ihn schliesslich auf Thonplatten zum Trocknen. Er stellt eine atlasglänzende, weisse Masse dar, die selbst bei sehr starker Vergrösserung unter dem Mikroskop keine deutliche Krystallform zeigt.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Werthe:

	Berechnet für		Gefunden	
	$3\text{Na}_2\text{OJ}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{WO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$			
$3\text{Na}_2\text{O}$	186,3	17,12	17,37	17,38
$\text{J}_2\text{O}_7$	365,70	33,61	33,20	33,06
$2\text{WO}_3$	464	42,65	42,60	42,76
$4\text{H}_2\text{O}$	72,04	6,62	—	—

## 2. Diammoniumnatriummonowolframperjodat.

Versetzt man eine concentrirte Lösung des Natriumhexawolframperjodates vorsichtig tropfenweise mit Ammoniak, bis



beim Umrühren der Niederschlag nicht mehr verschwindet, so vermehrt sich derselbe innerhalb kurzer Zeit. Man lässt ungefähr eine halbe Stunde stehen, saugt dann das ausgefallene, krystallinische Salz ab und wäscht es mit wenig Wasser aus. Das über Schwefelsäure getrocknete Product ergab folgende Analysenwerthe:

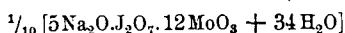
	Berechnet für		Gefunden	
	$2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{WO}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$			
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}$	104,32	8,12	8,21	—
$\text{Na}_2\text{O}$	62,10	4,84	5,81	5,75
$\text{J}_2\text{O}_7$	365,70	28,47	28,17	28,16
$2\text{WO}_3$	464	36,12	42,34	42,48
$16\text{H}_2\text{O}$	288,32	22,45	—	—

Die gefundenen Werthe stimmen nur annähernd auf die berechnete Formel. Die hohen Werthe für  $\text{WO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  sprechen dafür, dass dem Doppelsalz das obige Trinatriumsalz beigemischt ist.

Die hier beschriebenen Wolframperjodate sprechen ebenso wie die analogen Molybdänperjodate Blomstrand's, nach den oben bei den Molybdänjodaten gemachten Ausführungen, unzweifelhaft dafür, dass *die Ueberjodsäure*, wie sie sich in den vollständig abgesättigten complexen Verbindungen zeigt, *fünfbasisch ist*.

Um noch experimentell nachzuweisen, dass in den Salzen der Hexawolframperjodsäure bzw. der entsprechenden Molybdänverbindung wirklich normale Salze einer fünfbasischen complexen Säure vorliegen, wurden die Leitfähigkeiten und Ueberführungszahlen bestimmt. Entsprechende Messungen mit den Monowolframperjodaten verhinderte die Schwerlöslichkeit der Salze.

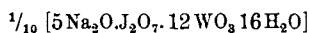
Die Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben folgende Werthe:



v	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu$ Mittel
8	78,8	78,8	78,8
16	86	86,4	86,2
32	94,7	95,3	95
64	104	105,2	104,6
128	113,8	115,9	114,8
256	124,4	126,7	125,5
512	134,1	135,6	134,6
1024	143,9	145,8	144,8

$$t = 25^\circ$$

$$\Delta \left( \frac{\mu_{32}}{32} - \frac{\mu_{1024}}{1024} \right) = 49,8.$$



v	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu$ Mittel
8	61,3	61,3	61,3
16	66,3	66,8	66,5
32	74,5	74,9	74,7
64	83	82,6	82,8
128	92,8	92,4	92,6
256	102,7	102,4	102,6
512	111,1	111,1	111,1
1024	123,1	122,7	122,9

$$t = 25^\circ$$

$$\Delta \left( \frac{\mu_{32}}{32} - \frac{\mu_{1024}}{1024} \right) = 48,2.$$

Die Messung der Ueberführungszahlen<sup>33)</sup> für das Natriumhexamolybdänperjodat führte zu folgenden Werthen:

<sup>33)</sup> Bestimmt nach der Methode von W. Bein: Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 1.

Lösung	Gewicht der Lösung	Gehalt vor der Elektrolyse			Gehalt nach der Elektrolyse				Veränderungen durch die Elektrolyse
		MoO <sub>3</sub>	J <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Na <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub>	J <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Na <sub>2</sub> O Gef.	Na <sub>2</sub> O corr.	
Anode	45,1924	2,5569	0,54104	0,45938	2,9774	0,62708	0,33695	0,59873	Mittel MoO <sub>3</sub> + 0,4087 g J <sub>2</sub> O <sub>7</sub> = + 0,08599 g
Kathode	72,4584	4,0057	0,8477	0,71978	3,6090	0,7315	0,83948	0,57770	Na <sub>2</sub> O corr. = + 0,14022 g
	117,6508	6,5626	1,38874	1,17916	6,5864	1,35853	1,17643	1,17643	

Ausgeschiedenes Ag = 0,9097 äquivalent:

$$0,26178 \text{ g Na}_2\text{O}; \quad 0,30832 \text{ g J}_2\text{O}_7; \quad 1,4569 \text{ MoO}_3$$

$$\frac{1}{2} \text{ Mol. Na}_2\text{O} \quad \frac{1}{10} \text{ Mol. J}_2\text{O}_7 \quad \frac{12}{10} \text{ Mol. MoO}_3$$

Ueberführungszahlen für das Anion

$$n_{\text{MoO}_3} = \frac{4087}{14569} = 0,29$$

$$n_{\text{J}_2\text{O}_7} = \frac{8599}{30832} = 0,28$$

$$n_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{14022}{26178} = 0,54$$

Die Leitfähigkeitswerthe zeigen, dass die gemessenen Salze normale Salze einer fünfbasischen Säure sind. Die Ueberführungszahlen beweisen, dass die Molybdänperjodate ein complexes Anion enthalten. Der zu hohe Werth berechnet aus dem Kation  $n_{\text{Na}_2\text{O}} = 0,54$  erklärt sich sehr einfach daraus, dass natürlich das fünfbasische Salz in der ungefähr sechspröcentigen Lösung nicht vollständig in fünf Kationen und ein Anion dissociirt sein wird.

Die hier beschriebenen Versuche über die Verbindungen der Ueberjodsäure führen kurz zu folgenden Schlüssen:

1) Die Ueberjodsäure ist eine fünfbasische Säure. Dies zeigt sich sowohl in ihren einfachen Salzen mit schwachen Metallbasen wie Silber, als auch in ihren complexen Verbindungen.

2) Mit starken Basen bildet die Ueberjodsäure beständige einbasische Salze, normale Salze einer einbasischen Metaüberjodsäure. Die mehrbasischen Salze mit starken Basen zerfallen in wässriger Lösung; sie verhalten sich wie basische Salze. In allen diesen Eigenschaften ist die Ueberjodsäure der Phosphorsäure sehr ähnlich, wie Blomstrand schon sehr eingehend nachgewiesen hat.

Wissensch.-chem. Laboratorium Berlin N.

---

Mittheilungen aus dem I. chemischen Laboratorium  
der Universität Leipzig.

---

Ueber ungesättigte Dicarbonsäuren aus Ketonen  
und Bernsteinsäureester;

von *Hans Stobbe*.

[Zweite Abhandlung.]

(Eingelaufen am 12. Juni 1899.)

---

Die Untersuchung über die Reaction zwischen Ketonen und dem Bernsteinsäureester, über die ich in einer Abhandlung (diese Annalen 282, 280) ausführlich berichtete, habe ich fortgesetzt<sup>1)</sup>.

Ich hatte damals festgestellt, dass bei der Condensation von Acetophenon und von Methyläthylketon mit Bernsteinsäure-

---

<sup>1)</sup> Anmerkung. Einen Theil der Resultate der vorliegenden Arbeit habe ich bereits im vorigen Herbste auf der 70. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Düsseldorf vorgetragen. Ich hätte schon damals die ausführliche Beschreibung meiner Untersuchungen in dieser Zeitschrift veröffentlicht, wenn ich nicht bald darauf unter den Condensationsproducten des Acetophenons und des Bernsteinsäureesters eine dritte ungesättigte Dicarbonsäure, die  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -phenylisoitaconsäure aufgefunden hätte. Die Entdeckung dieser Säure zwang mich aber, zunächst ihre Constitution