

Um die oben genannten Fragen zu lösen, haben wir nicht nur mit Lösungen von phosphorsaurem Calcium gearbeitet, sondern besonders mit solchen von phosphorsaurem Kalium,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , welche 1.5826 g des Salzes oder die 2 g Dicalciumphosphat entsprechende Menge Phosphorsäure, nebst 100 ccm Ammoncitrat auf 500 ccm enthielten. Mit der 3-fachen Menge Magnesiamixtur wurden die richtigen Zahlen für die Phosphorsäure erhalten, mit mehr Mixtur (wir sind bis zum  $12\frac{1}{2}$ -fachen gegangen) dagegen zu viel. War die obige Lösung mit soviel Chlorcalcium versetzt, wie der Phosphorsäure als Dicalciumphosphat entspricht, so wurde auch hier Kalk mit niedrigerissen, welcher bei der zweiten Fällung (zuweilen bis auf unmerkliche Spuren, welche wieder präcipitirt wurden) in Lösung blieb.

Aehnliche Resultate haben Versuche ergeben, in denen die Lösung von phosphorsaurem Kalium mit resp. Eisenchlorid oder Alaun in Mengen versetzt war, welche phosphorsaurem Eisenoxyd oder phosphorsaurer Thonerde entsprachen. Stets fällt Eisenoxyd resp. Thonerde mit aus, und dies sogar bei der zweiten Fällung; es findet jedoch nicht mehr statt, wenn man bei der zweiten Fällung etwas citronensaures Ammon zusetzt. Wir sind beschäftigt zu untersuchen, ob ein bei dieser doppelten Fällung bei Gegenwart von Citrat entstandener Verlust durch Zusatz von etwas Magnesiamixtur vermieden werden kann.

Wir werden, sobald wir in den genannten Fragen völlige Sicherheit erlangt haben, natürliche und künstliche Phosphate in den Kreis der Untersuchung ziehen und hoffen in ausführlicher Abhandlung dann näher darüber zu berichten.

Göttingen, 25. Juni 1880. Agricultur-chem. Laboratorium.

### 314. K. Birnbaum und Jul. Gaier: Ueber die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze einiger zweibasischer Säuren der Fettsäurereihe.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 25. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Frage, ob die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der organischen Säuren ähnliche Produkte liefere, wie die Elektrolyse der Salze dieser Säuren, eine Frage, welche einer von uns früher <sup>1)</sup> in Bezug auf das Silberacetat zu beantworten suchte, veranlasste uns die Wirkung von Jod auf die Silbersalze einer Reihe von zweibasischen Säuren zu studiren. Die Silbersalze von Oxalsäure, Malon-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 152. 111.

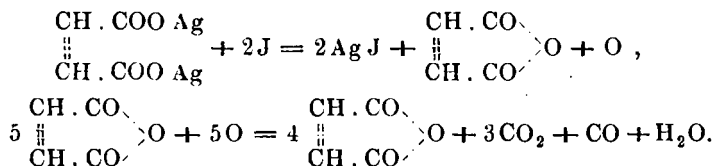
säure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Fumarsäure, Maleïnsäure und Weinsäure wurden mit einer dem Silbergehalte äquivalenten Menge von Jod innig gemischt und das Gemenge bei Luftabschluss schwach erwärmt. Ein Zusatz von ganz reinem trockenem Quarzsand war zuweilen nöthig, um zu stürmische Reaktion zu verhüten. Die Einwirkung der Substanzen auf einander verlief meist bei wenig gesteigerter Temperatur, der Wärmegrad von 200° wurde selten überschritten, Glühtemperatur nie erreicht.

Die unter diesen Verhältnissen auftretenden Prozesse waren folgende:

1. Silber und Jod vereinigen sich zu Jodsilber.
2. Der Säurerest zerfällt in Anhydrid und Sauerstoff.
3. Der freiwerdende Sauerstoff wirkt im Entstehungsmomente auf das Anhydrid ein, verbrennt dasselbe bei Oxalsäure ganz zu Kohlensäure, bei den anderen Säuren aber nur theilweise zu Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Das Wasser verbindet sich häufig mit dem unverbrannten Anhydridrest und liefert dann das Hydrat der Säure oder Anhydrosäure.

Kohlenoxyd ist somit das einzige bei diesen Reaktionen auftretende, von Kalilauge nicht absorbirte, brennbare Gas.

Der quantitative Verlauf der Reaktionen ist sehr verschieden, meistens tritt eine grosse Anzahl von Anhydridmolekülen in Wirkung. Relativ einfach gestalten sich die Verhältnisse bei der Fumarsäure, die daher hier als Beispiel in der Reaktion verfolgt werden mag. Die nach einander verlaufenden Prozesse sind folgende:



Diese Gleichungen ergeben sich aus den Beobachtungen, dass 5 Moleküle des Silbersalzes 3.89, 4, 4.16 Moleküle Säure, 3.049 Moleküle Kohlensäure und 0.945 Moleküle Kohlenoxyd liefern.

Die hier verlaufenden Prozesse zeigen also, wie vermuthet wurde, eine gewisse Analogie mit denen bei der Elektrolyse der wässrigen Lösung der Säuren und ihrer Salze. Wie bei der Elektrolyse am negativen Pol Wasserstoff oder Metall abgeschieden wird, am positiven Pol aber der Säurerest zerfällt in Anhydrid und Sauerstoff, welche beide auf einander einwirken, so tritt nach der Fortnahme des Metalles aus den Silbersalzen durch Jod eine Oxydation von Anhydrid durch Sauerstoff ein. Die Produkte dieser Oxydation sind aber in beiden Fällen nicht immer dieselben. Bei der Zersetzung der Silbersalze durch Jod tritt stets freie Säure (oder Anhydrid oder

Anhydrosäure) neben Kohlensäure und Kohlenoxyd auf, eventuell auch Wasser. Eine ähnliche Oxydation hat Bourgoin<sup>1)</sup> nur bei der Elektrolyse des Natriumsalzes der Malonsäure kürzlich beobachtet, bei derselben ward aber auch zugleich am positiven Pol Sauerstoff frei; in allen anderen untersuchten Fällen tritt bei der Elektrolyse zweibasischer Säuren oder ihrer Salze<sup>2)</sup> diese Reaktion sehr zurück, nur Spuren von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff entwickeln sich, im wesentlichen aber verläuft diese Oxydation viel weniger energisch, es bilden sich vielmehr bei der Elektrolyse der genannten Säuren fette Säuren, Aldehyde und Kohlenwasserstoffe.

Eingehender wird über die Versuche und ihre Resultate an anderer Stelle berichtet werden.

Karlsruhe, Juni 1880.

### 315. Robert Otto: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulbinsäuren.

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

#### I. Neue Synthese von Sulfonen.

Hinsichtlich der Constitution der gegenüber den Sulfonsäuren durch einen Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff unterschiedenen Sulbinsäuren herrschen bekanntlich zwei Ansichten, insofern man in den fraglichen Verbindungen das durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatom entweder, wie das gleiche der Sulfonsäuren, durch Vermittelung eines Sauerstoffatoms an den Schwefel gebunden, demnach als Hydroxylgruppe oder unvermittelt an dieses Element gebunden, ähnlich wie in den Aldehyden das sogenannte typische Wasserstoffatom, in direkter Bindung mit dem Kohlenstoff sich befindend, annehmen kann. Nach jener Ansicht lassen sich die Sulbinsäuren als Hydroxylverbindungen einwerthiger Gruppen der allgemeinen Formel  $SRO$ , nach dieser als Hydrüre einwerthiger, der allgemeinen Formel  $SRO^2$  entsprechenden Gruppen, worin  $R$  ein monovalentes Alkyl bedeutet, ansehen. Da aus den Versuchen von A. Michael und A. Adair<sup>3)</sup>, welche bekanntlich nachwiesen, dass das aus Sulfobenzolchlorür und Toluol bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid entstehende Phenyltolylsulfon identisch ist mit dem aus Paratoluolsulfonchlorür und Benzol unter sonst gleichen Verhältnissen sich bildenden Sulfon, sich unzweifel-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 90, 608. Diese Berichte XIII, 1022.

<sup>2)</sup> Vergl. über Kolbe's, Kekulé's und Bourgoin's Versuche Jahresbericht der Chemie 1867, 380.

<sup>3)</sup> Zur Kenntniss der aromatischen Sulfone. Diese Berichte X, 583 und XI, 116.