

und zwar etwa 0.1 pCt. enthalten; ferner dass 1—2 mg zugesetztes Fluor, 0.1 pCt. der Asche, noch sicher nachgewiesen werden können. Je 1 mg Fluor der Asche giebt nach dem Aufschliessen etwa 0.5 bis 0.6 mg Aetzverlust.

Die Abscheidung der Kieselsäure ist leider etwas umständlich und erfordert eine geübte Hand, wovon ich mich in meinem Laboratorium überzeugen konnte; selbst tüchtigen Analytikern gelingt es nicht immer, von 2 mg Fluor und darüber, mehr wiederzufinden als ein Hauchbild. Zum Aufschliessen des Fluorcalciums mit Alkalicarbonat ist die Gegenwart einer erheblichen Menge Kieselsäure nothwendig; 1.4 g Asche von fluorbeschädigten Thujanadeln gaben mir, beim Aufschliessen mit 0.3 g SiO_2 einen Aetzverlust von 2.2 mg, mit 3.5 g SiO_2 dagegen einen solchen von 3.7 mg; 1.4 g Asche anderer Nadeln ebenso die Aetzverluste 1.5 bezw. 2.2 mg. Rose setzt auf 1 Thl. Substanz die $2\frac{1}{2}$ fache Menge SiO_2 hinzu, ich fand für die kieselsäurehaltigen Pflanzenaschen die $1\frac{1}{2}$ fache Menge ausreichend.

Wie sehr die Anwesenheit kleiner Mengen Kieselsäure die Entwicklung von Flusssäure und eine quantitative Bestimmung des Fluors durch Aetzen beeinträchtigt, zeigen folgende Versuche: 2.7 mg CaF_2 (= 1.3 mg Fluor) mit 1 mg SiO_2 gemengt und mit Schwefelsäure wie oben erwärmt, gaben nur einen Aetzverlust von 0.6 mg. 1.8 g Asche der Rosenblätter No. 5 gaben, nach Entfernung der Carbonate u. s. w. durch Essigsäure, beim Erwärmen mit Schwefelsäure keine Aetzung; selbst nach Zusatz von 7.3 mg CaF_2 = 0.2 pCt. Fluor, wurde nur ein unwägbares Hauchbild erhalten. — Eine grössere Anzahl der zur Veraschung gelangenden mit Flusssäure ausgezogenen Filter gab bei der Prüfung auf Fluor keine wägbare Aetzabnahme, aber nach dem Anhauchen eine deutliche Aetzfigur.

Hannover, Technisch-chemisches Laboratorium der Hochschule.

31. Robert Otto und Julius Tröger: Zur Frage nach der Constitution der »Jodide aromatischer Sulfonsäuren«.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der kürzlich in diesen Berichten erschienene Aufsatz von Th. Seliwanow: Beitrag zur Kenntniss der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure und analoger Säuren¹⁾, worin entwickelt wird, dass u. A. das »essigsäure Chlor« von Schützenberger und das

¹⁾ Diese Berichte 25, 3617.

zuerst von Bender als Product der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Succinimid dargestellte $C_2H_4(CO)_2NCl$, ähnlich wie die nach Sandmeyer aus unterchloriger Säure und den betreffenden Alkoholen sich bildenden Ester $CH_3.O.Cl$, und $C_2H_5.O.Cl$ als Verbindungen anzusehen sind, in denen Cl, »Chloryl«, als das Radical der unterchlorigen Säure vorkommt, somit das essigsäure Chlor z. B. als das gemischte Anhydrid der unterchlorigen Säure und Essigsäure erscheint, hat unser Interesse in hohem Grade in Anspruch genommen. Wir haben nämlich bekannter Maassen vor nicht sehr langer Zeit nachgewiesen¹⁾, dass durch Einwirkung von Jod auf aromatische sulfinsäure Alkalisalze Verbindungen von der Zusammensetzung der Sulfonsäurejodide entstehen, die sich nicht bei allen Reactionen, gleich den auf analoge Weise aus den Sulfinsäuren und bekanntlich auch aus den Sulfonsäuren zu erhaltenden Verbindungen SRO_2Cl und SRO_2Br ²⁾, wie Halogenanhydride von Sulfonsäuren, also lediglich gemäss der Formel $SROOJ$,
 $\overset{VI}{S} \overset{I}{R} \overset{II}{O} \overset{II}{O} J$,
sondern auch wie Verbindungen der Formel $SRO(OJ)$
 $\overset{IV}{S} \overset{I}{R} \overset{II}{O} \overset{I}{O} J$ verhalten, demgemäss durch Kalilauge, unter Bildung von Jodid und Jodat, in sulfinsäures (nicht sulfonsäures) Alkali verwandelt werden. Im Lichte der in jenem Aufsätze enthaltenen Darlegungen erscheint es uns nun ausser jedem Zweifel, dass in diesen Jodiden auch »Jodylverbindungen«, d. h. Verbindungen vorliegen, die gewissen, nicht allen Reactionen gegenüber als gemischte Anhydride von Sulfinsäuren und unterjodiger Säure angesprochen werden dürfen, wonach z. B. das Benzolsulfonsäurejodid auch Benzolsulfinsäureunterjodigsäureanhydrid darstellt. Bei dieser Gelegenheit möge vorweg kurz noch erwähnt werden, dass im Verfolg der weiteren Untersuchung der in Rede stehenden Verbindungen, die wir uns vorbehielten und auch ferner vorbehalten haben wollen, sich weitere Argumente für diese Annahme ergeben haben. So entsteht z. B. aus der Verbindung $SC_6H_5O_2J$, neben beuzolsulfinsäurem Salz, bei Einwirkung von C_2H_5ONa reichlich Jodoform, bei Einwirkung von C_6H_5ONa Jodphenol, bei Einwirkung von C_6H_5SNa Phenyldisulfid, Reactionen, die nur durch die Annahme, dass die Verbindung eine »Jodylverbindung« ist, sich erklären lassen. Wir beabsichtigen auch zu versuchen, die Jodide in die ihnen entsprechenden Chloryl- und Bromylverbindungen zu verwandeln oder diese auf andere Weise darzustellen.

1) Diese Berichte 24, 478 u. 488; Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 47, 99.

2) R einen einwerthigen Kohlenwasserstoffrest bedeutend.