

Bildung von homogenen, grünlich-gelben Krystallen, welche außer 2-wertigem Silber Kupfer enthalten. Sehr wahrscheinlich hatten sich Mischkrystalle der Pyridin-Verbindungen von Ag<sup>II</sup>- und Cu<sup>II</sup>-Nitrat, Ag<sup>II</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N und Cu<sup>II</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, gebildet.

Die Versuche werden fortgesetzt, um diese Vermutung zu bestätigen, und um, analog dem Nitrat, das Perchlorat, das Fluorid und das Chromat des Silber(II)-Pyridins darzustellen.

---

#### 430. G. A. Barbieri: Über die Oxydation der Jodsäure durch Verbindungen des 2-wertigen Silbers.

(Eingegangen am 4. Oktober 1927.)

M. Dittrich und H. Bollenbach<sup>1)</sup> haben die Oxydation des Silberjodids durch Persulfate in Gegenwart von Silbernitrat studiert und dabei festgestellt, daß das Jodid zum Jodat, dieses aber nicht weiter oxydiert wird. Sie behaupten: „Daß auch Silberperjodate gleichzeitig gebildet worden waren, ist nicht anzunehmen, da diese in Wasser unlöslich und dunkelbraun bis schwarz gefärbt sind und leicht in saurer Lösung in Jodate übergehen.“ Dittrich und Bollenbach haben sich vielleicht nicht vergegenwärtigt, daß die Silberperjodate viel löslicher in verd. Säuren sind als Silberjodat, und haben deshalb nicht untersucht, ob in der Mutterlauge des Jodats, welche — durch die zu Beginn der Reaktion zugesetzte Salpetersäure oder durch die im Verlauf der Zersetzung des Persulfats gebildete Schwefelsäure — sauer ist, Überjodsäure enthalten ist.

Ich habe Kaliumpersulfat auf Silberjodat in Gegenwart eines Überschusses an Silbernitrat einwirken lassen und dabei die Bildung von Überjodsäure festgestellt.

#### Beschreibung der Versuche.

0.1 g Jodsäure wurde in 100 ccm Wasser gelöst, dann wurden 50 ccm einer  $n/_{10}$ -Silbernitrat-Lösung und 5 g Kaliumpersulfat zugefügt und die Flüssigkeit aufgeköcht bis zum Verschwinden des zuerst gebildeten schwarzen Niederschlages. Beim Abkühlen setzt sich aus der klar gewordenen Flüssigkeit kein Silberjodat ab; auf Zusatz von Ammoniak bis zur Neutralisation schlägt sich aber ein braunes Pulver nieder, welches die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Silberperjodats zeigt. In alkalischer Lösung verläuft die Oxydation der Jodate zu Perjodaten viel schneller.

Ich muß vorausschicken, daß bei 70—80° die Bildung eines schwarzen Pulvers — nach der Analyse das Silberoxyd Ag<sup>II</sup>O — eintritt, wenn man eine verd. Silbernitrat-Lösung einer Lösung von Natriumcarbonat und Kaliumpersulfat hinzufügt.

10 g Natriumcarbonat und 5 g Kaliumpersulfat werden warm in 100 ccm Wasser gelöst; dann fügt man auf dem kochenden Wasserbade 50 ccm einer  $n/_{10}$ -Silbernitrat-Lösung hinzu. Man erhält ein schwarzes Pulver, welches durch Dekantieren gereinigt wird. In einem Teil bestimmt man den aktiven Sauerstoff, indem man die Substanz zu einer titrierten Ferrosulfat-Lösung

---

<sup>1)</sup> B. 38, 750 [1905].

fügt und den Überschuß des Ferrosalzes mit Permanganat ermittelt; dann bestimmt man in derselben Lösung das Silber mit einer titrierten Kaliumthiocyanat-Lösung. Man findet für jedes Silberatom 7.9 g Sauerstoff = ca.  $\frac{1}{2}$  Atom. Das schwarze Pulver ist demnach  $\text{AgO}$ .

Bei Gegenwart eines Jodates bildet sich statt des schwarzen Oxydes ein schokoladenbraunes Pulver: fast reines  $\text{Ag}_3\text{JO}_5$ . In 250 ccm Wasser werden 0.5 g Jodsäure, 5 g Natriumcarbonat und 10 g Kaliumpersulfat gelöst; dann erwärmt man fast bis zum Sieden und fügt tropfenweise 150 ccm  $n/10$ -Silbernitrat-Lösung hinzu. Man erhält so einen schokoladenbraunen Niederschlag, welcher auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, in verd. Salpetersäure gelöst und nach dem Abfiltrieren von Spuren Silberjodat durch Zufügen von Ammoniak bis zur Neutralisation von neuem gefällt wird. Unter diesen Bedingungen ist die Oxydation der Jodsäure fast quantitativ. Da die Persulfate in Abwesenheit von Silbersalzen Jodsäure nicht oxydieren können, muß man dem 2-wertigen Silber die Oxydation der Jodsäure bei den beschriebenen Versuchen zuschreiben. Diese Reaktion ist die bequemste und schnellste Methode zur Darstellung von Überjodsäure.

#### 431. C. Weygand:

#### Über die Isomerie-Verhältnisse in der Chalkon-Reihe, V. Mitteilung<sup>1)</sup>: Dibenzoyl-methan, *p*-Brom-dibenzoyl-methan und *p*-Methylchalkon. (Experimentell bearbeitet von H. Hennig).

[Aus d. Laborat. für angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1927.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit beschäftigten sich Ch. Dufraise und A. Gillet<sup>2)</sup> mit dem  $\beta$ -Äthoxy-chalkon und dem Dibenzoyl-methan-Enol; die französischen Autoren scheinen weder die Abhandlung „Das *p*-Methyl-chalkon usw.“ von C. Weygand und A. Matthes<sup>3)</sup>, noch die 4. Mitteilung von C. Weygand<sup>1)</sup> über die Isomerie-Verhältnisse in der Chalkon-Reihe gekannt zu haben. Die dort<sup>1)</sup> als  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Form des  $\beta$ -Äthoxy-chalkons bezeichneten Modifikationen haben sie nicht erhalten, sprechen sich neuerdings skeptisch über die Sluiterische Form ( $\gamma$ ) aus, die wir schon vor Erscheinen ihrer Arbeit gesichert hatten, was eigentlich um so merkwürdiger ist, als sie selbst nun eine vierte Form vom Schmp.  $74-75^\circ$  aufgefunden haben, deren Realität gar nicht zu bezweifeln ist. Wir hatten bei unseren eigenen Versuchen Schmelzpunkte in der Gegend von  $73^\circ$  beim  $\beta$ -Äthoxy-chalkon ebenfalls besonders häufig beobachtet, ohne jedoch dieser Erscheinung besondere Bedeutung beizulegen, da sich durch Mischung von  $\gamma$ -Form ( $63^\circ$ ) und  $\beta$ -Form ( $77^\circ$ ) alle zwischenliegenden Schmelzpunkte erreichen lassen.

Die Beobachtungen des einen von uns<sup>4)</sup> über eine niedrigschmelzende Form des Dibenzoyl-methans haben sie auf einem anderen Wege bestätigt; sie geben den Schmp. zu  $70-71^\circ$  an, während der eine von uns  $72-73^\circ$  gefunden hatte. Es ist Ch. Dufraise und A. Gillet ebenso wie

<sup>1)</sup> IV. Mitteilung: Das  $\beta$ -Äthoxy-chalkon, B. 59, 2249 [1926].

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. [10] 4, 306 [1926].

<sup>3)</sup> A. 449, 29 [1926].

<sup>4)</sup> B. 59, 2250 Anm. [1926].