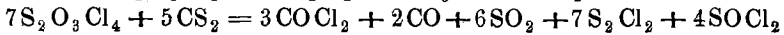
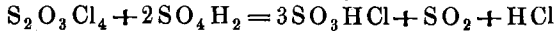


Die Einwirkung auf Schwefelsäurehydrat und auf Schwefelkohlenstoff ist durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



Besonders die letzte Umsetzung ist wegen der massenhaften Entwicklung von Phosgen bemerkenswerth. Auf Phosphorsuperchlorid wirkt die Verbindung selbst beim Erwärmen nicht ein. — Auch durch Einwirkung von SO_3 auf sehr stark abgekühlten mit Chlor gesättigten Chlorschwefel (Vgl. diese Ber. V, 925) bildet sich etwas einer festen Substanz, welche mit Schwefeloxytetrachlorid identisch zu sein scheint. Wir behalten uns das weitere Studium des Schwefeloxytetrachlorids vor, und der eine von uns wird auch analoge Verbindungen, wie $\text{SnCl}_3 \text{--- O --- SO}_2\text{Cl}$, $\text{CrO}_2\text{Cl --- O --- SO}_2\text{Cl}$ darzustellen versuchen.

Karlsruhe, den 18. Juli 1873.

271. A. Michaelis und G. Koethe: Ueber die Einwirkung von schwefligsaurem Natron und von schwefliger Säure auf Jodblei.

(Eingegangen am 20. Juli.)

S. Zinno¹⁾ gibt an, dass sich durch Einwirkung von Jod auf schwefligsaures Natron ein jodschwefligsaures Natron $\text{J}_2\text{SO}_2(\text{ONa})_2$ durch direkte Addition erhalten lasse. Da uns dieses Salz und besonders die Bildung desselben für die Constitution der schwefligen Säure von grosser Wichtigkeit schien, so haben wir die Versuche Zinno's wiederholt, aber durchgehends negative Resultate erhalten.

Nach Zinno sollen 127 Grm. Jod zu einer abgekühlten Lösung von 63 Grm. schwefligsaurem Natron hinzu gesetzt, geradeauf jodschwefelsaures Natron bilden, und dies mit essigsaurem Blei dann einen weissen und nicht einen gelben (von gebildetem Jodnatrium herührenden) Niederschlag geben. Bei Ausführung dieses Versuches entwickelte sich, sowohl in verdünnten als concentrirten Lösungen des schwefligsauren Natrons auch bei starker Abkühlung stets nach Zusatz von etwa der Hälfte der angegebenen Menge Jod schweflige Säure, und die Flüssigkeit enthielt dann Jodnatrium und schwefelsaures Natron. Sie gab deshalb auch stets mit essigsaurem Blei einen gelben Niederschlag. Wurde dagegen nur wenig Jod zu dem schwefligsauren Natron gesetzt, so wurde in der That mit essigsaurem Blei ein weisser Niederschlag erhalten, der sich aber als schwefligsaures Blei erwies. Bei näherer Untersuchung stellte es sich heraus, dass Jodblei sich durch schwefligsaures Natron vollständig in schweflig-

¹⁾ N. Rep. Pharm. 20, 449.

saures Blei und Jodnatrium umwandeln lässt. Diese Umwandlung beruht jedoch nicht auf einfacher Umsetzung, sondern auf Massenwirkung, denn erst bei Zusatz von nahezu 2 Molekülen SO_3Na_2 auf 1 Mol. PbJ_2 ist die Umwandlung vollständig. Zinno giebt auch an, dass durch Einwirkung von Jod auf schweflige Säure eine Flüssigkeit erhalten werde, die mit essigsaurem Blei einen weissen Niederschlag gibt. Dies ist allerdings richtig, doch beruht die Reaction nicht auf Bildung von Jodschwefelsäure, sondern darauf, dass auch Jodblei durch überschüssige schweflige Säure in der Kälte nur theilweise, in der Wärme fast vollständig in schwefligsaures Blei und freie Jodwasserstoffsäure übergeführt wird. So wurden 49.0 C.C. concentrirte wässrige, schweflige Säure mit 0.7 Grm. PbJ_2 in ein Kölbchen eingeschmolzen und 4 Tage lang sich selbst überlassen; das Filtrat enthielt dann 0,307 Grm. Jod, während in dem Jodblei 0.3857 Grm. Jod enthalten waren. Der unlösliche Rückstand war dabei fast vollständig weiss geworden. Es scheint uns diese Wirkung des schwefligsauren Natrons und der schwefligen Säure von einigem Interesse; die schweflige Säure muss jedenfalls eine grössere Affinität zu dem Blei haben als Jodwasserstoffsäure. Weitere Zahlenangaben werden wir später mittheilen. Auch die übrigen Methoden, die Zinno zur Bildung der Jodschwefelsäure angiebt, werden wir einer Prüfung unterwerfen.

Karlsruhe, den 18. Juli 1873.

272. A. Mitscherlich: Eine direkte Bestimmung der Bestandtheile der Kohlenstoffverbindungen durch eine Verbrennung.

(Eingegangen am 20. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einigen Jahren wurde von mir eine Methode der Bestimmung von Sauerstoff und Wasserstoff in organischen Körpern mittelst Verbrennung durch Chlor angewendet¹⁾. Durch Benutzung von Kaliumplatinchlorid statt des Chlors wurde diese Methode so verbessert, dass ausser den genannten Metalloiden auch Kohlenstoff zugleich durch eine Verbrennung bestimmt werden konnte²⁾. Es hatten diese Analysen mehrere Uebelstände, wie das unangenehme Arbeiten mit Chlor, die Entstehung von Chlorkohlenstoffen und die verhältnissmässig mühsame Ausführung. Eine Reihe von kleineren Untersuchungen, die mit diesen Arbeiten zusammenhängen, werde ich seiner Zeit veröffentlichen. Jetzt ist es mir gelungen, eine Methode ausfindig

1) Poggendorff's Annalen der Physik u. s. w. Bd. 130. S. 536. Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie Jahrg. 1867.

2) Diese Berichte 1868.