einer Förderung unserer Kenntnis der natürlichen Alkaloide zugleich noch weitere Beiträge zur Chemie der Pyridinkörper zu liefern imstande sein.

Über die Einwirkung von Jod auf saures schweflig-saures Natron.

Von W. Spring und Ed. Bourgeois.

(Eingegangen den 8. XII. 1891.)

In einer vor einigen Jahren veröffentlichten Arbeit über die Bildung von Schwefelsäure bei der Darstellung der Dithionsäure¹ legten wir die Beobachtung nieder, daß gewisse oxydierende Körper (MnO_2 , Fe_2O_3 , Ni_2O_3) ein verschiedenes Verhalten dem schwefligsauren Anhydrid gegenüber besitzen, je nachdem sich jenes Anhydrid als solches, in wässriger Lösung, oder als Hydrat befindet: als Anhydrid bildet SO_2 hauptsächlich Schwefelsäure, als Hydrat dagegen Dithionsäure.

Wir sprachen damals die Meinung aus, daß Körper, wie das Jod z. B., welche unter den gewöhnlichen Bedingungen mit der schwefligen Säure und deren Salzen keine Dithionsäure bilden, diese Säure vielleicht liefern würden, wenn die Reaktion bei gemäßigter Oxydation durchgeführt wäre.

Als nun die Herren Sokolow und Mulschewski bekanntmachten,² daß es ihnen gelungen war, bei der Einwirkung von genügend verdünnten Jodlösungen auf saures schwefligsaures Natron, Dithionsäure zu erhalten, wiederholten wir die Versuche betreffender Forscher unter den verschiedensten Bedingungen. Es gelang uns aber nie, eine Spur Dithionsäure nachweisen zu können, selbst wenn die Lösungen auf das äußerste verdünnt wurden.

Unsere Beobachtung wurde allgemein als richtig anerkannt und in den Lehrbüchern für Chemie aufgenommen.

Dennoch betrachtete Herr Professor Otto die Frage nicht als erledigt und wünschte, zur Erläuterung derselben, eine Kontrolle von unbetheiligter

---

¹ Bull. de la Soc. chim. de Paris t. XLVI, p. 151, 1886.

² Ber. der chem. Ges. XIV, 2058 (1881).

Seite. Er liefs dementsprechend die Versuche der Herren Sokolow und Mulschewski in seinem Laboratorium durch Herrn A. Holst wiederholen.¹

Die Versuche wurden mittels 2 bis 10 Proz. haltigen Jods in Jodnatriumlösungen, also ziemlich konzentriert, und 1 bis 3 Proz. haltiger saurer schwefligsaurer Natronlösungen angestellt. Herr Otto giebt an, in jedem dieser Versuche ca. 20 Proz. der theoretischen Menge dithionsaures Natron erhalten zu haben.

Jene Resultate waren sehr auffallend, um so mehr, da die Ausbeute an dithionsaurem Natron unabhängig von der Verdünnung der angewandten Lösungen sein sollte.

Es blieb uns natürlich nichts übrig, als die Arbeit des Herrn Otto zu wiederholen, damit der Beweis geliefert werden konnte, ob durch unsere früher gemachten Versuche sich etwa ein Irrtum in die Wissenschaft eingeschlichen hat.

Um zu einer doppelten Kontrolle zu gelangen, arbeiteten wir unabhängig von einander: Herr Bourgeois mit freundlicher Erlaubnis des Herrn Professor Krafft in dessen Laboratorium in Heidelberg, Herr Spring in Lüttich.

Die Versuche des Herrn Otto wurden mit der peinlichsten Genauigkeit wiederholt, die reinsten Produkte in Arbeit genommen und nie, weder in Heidelberg, noch in Lüttich, hat man die Bildung von dithionsaurem Natron beobachten können.

Eine Beschreibung unserer Versuche ist wohl überflüssig, da wir exakt nach den Vorschriften des Herrn Otto gearbeitet haben.

Es wurde dennoch ein letzter, wohl entscheidender, Versuch angestellt; folgende Reaktionen wurden dabei ins Auge gefaßt: wenn das Jod nur Dithionsäure bilden würde, so müßte man folgende Gleichung

aufstellen.

Giebt dagegen die Oxydation durch Jod nur Sulfat, so beansprucht die Umwandlung des sauren schwefligsauren Salzes die doppelte Menge Jod:

Der Versuch läßt sich sehr bequem mittels der volumetrischen Analyse anstellen, da die Menge des verbrauchten Jods mit Hilfe einer titrierten Lösung sehr genau bestimmt werden kann. Dieser einfache

¹ Archiv d. Pharm. Bd. 29, Heft 3, 1891.

Versuch wurde öfters wiederholt; auch wurde mit Lösungen verschiedener Konzentration gearbeitet.

Da nun Herr Otto angiebt 20 Proz. Dithionsäure erhalten zu haben, so ist wohl die Möglichkeit, eine Ungenauigkeit der Resultate den, der Methode anhaftenden, Beobachtungsfehlern zuschreiben zu müssen, ganz ausgeschlossen.

Das Ergebnis war, daß mit Lösungen der verschiedensten Konzentrationen und mit immer wechselnder Temperatur die Menge des verbrauchten Jods stets derjenigen gleich kam, welche notwendig ist, um das saure schwefligsaure Salz vollständig in Sulfat umzuwandeln. Es wurde auch nicht die geringste Spur eines dithionsauren Salzes erhalten.

Es scheint uns überflüssig, die den Versuchen entsprechenden Zahlen wiederzugeben: zunächst, weil dieselben einige Seiten in Anspruch nehmen würden und wohl dementsprechend der Gegenstand nicht für wichtig genug betrachtet werden kann; zweitens, weil wir der Meinung sind, daß schon genügende Zahlen in der chemischen Litteratur vorhanden sind, welche für die Richtigkeit unserer Resultate sprechen.

Seit vielen Jahren schon hat sich in der Chemie eine analytische Methode eingebürgert, welche darauf beruht, daß die schwefligsauren Salze sich zu schwefelsauren Salzen oxydieren lassen, ohne daß sich dabei dithionsaures Salz bildet. Fordos und Gélis¹ beweisen in ihrer Abhandlung über die Bestimmung der sauren schwefligsauren Salze mittels Jod, daß sich jene Salze stets vollständig in schwefelsaure Salze verwandeln.

In der berühmten Abhandlung von Bunsen² empfiehlt dieser Forscher die Anwendung von Jod in Jodkaliumlösung zur volumetrischen Bestimmung der schwefligen Säure oder der schwefligsauren Salze, sich darauf stützend, daß jene Substanzen vollständig zu Schwefelsäure resp. deren Salzen oxydiert werden.

Erwähnen wir noch die Untersuchungen von Péan de St. Gilles³ über die Oxydation verschiedener Arsen- und Schwefelverbindungen, die zu den Resultaten führten, daß nur die unterschwefligsauren Salze weniger Jod, als zu ihrer vollständigen Umwandlung zu schwefelsauren Salzen notwendig ist, verbrauchen. Ebenso empfiehlt H. Rose in seinem

---

¹ Annales de chim. et de Phys. (3) t. IX. p. 105 bis 110, 1843.

² Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXXVI, p. 257, 1853.

³ Annales de chim. et de Phys. (3) LVII. p. 221, 1859.

Lehrbuch der analytischen Chemie¹ Jod an Stelle des Chlors bei der Oxydation der schwefligsauren Salze zu Sulfaten anzuwenden.

Wie nun Herr Otto zu seinen Resultaten gelangen konnte, ist uns ganz unklar. Wir erlauben uns deshalb an ihn die Bitte zu richten, seine Versuche wiederholen und die erhaltenen Resultate veröffentlichen zu wollen, damit die chemische Welt womöglich bald erfahren kann, ob sie den Arbeiten von Bunsen, Fordos und Gélis, Péan de St. Gilles und Rose über den betreffenden Gegenstand noch Zutrauen schenken darf.

Lüttich, Universität (chem. Institut), Nov. 1891.

---

¹ Edition française de 1862, p. 278, 279.