Destillat wurde dann zur Trennung des Ammoniaks von etwa vorhandenem Nicotin abgedampft. Aus der alkoholischen Lösung des Rückstandes wurde der Weingeist verjagt und das Residuum mit Wasser aufgenommen. Diese Lösung in drei Teile geteilt, gab mit Platinchlorid versetzt Trübung, mit Kaliumquecksilberjodid einen weißen, mit Phosphormolybdänsäure nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure einen gelblichen Niederschlag. Sucht man die erwähnten Fehlerquellen durch Verwendung größerer Wasser- beziehungsweise Petroleumätherquantitäten zu beseitigen, so erhält man zu große, für ein genaues Arbeiten ungeeignete Flüssigkeitsmengen.

Aus meinen Untersuchungen ziehe ich den Schlufs, dafs das Kifsling'sche Verfahren den übrigen für Nicotinbestimmungen üblichen Methoden überlegen ist, und dafs hierbei durch Extraktion mittels wasserfreien Aethers ammoniakfreie Destillate erhalten werden, wovon ich mich durch Anwendung des Trennungsverfahrens Pezzolata's überzeugte, wogegen die von dem letzteren vorgeschlagene direkte Destillation des Tabaks mit Magnesia keine befriedigenden Ergebnisse liefert.

Ueber das Verhalten von Schwefel und den Halogenen gegen neutrales Natriumpyrophosphat.

Von Th. Salzer.

(Eingegangen den 26. IX. 93.)

In Gmelin-Kraut's Handbuch*) findet sich ein Hinweis auf eine Arbeit Girard's in Compt. rend. Bd. 56, wonach „durch Kochen von wässerigem pyrophosphorsauren Natron mit Schwefelblumen Orthophosphorsäure und unterschwefligsaures Salz entstehen sollte.“ Wenn bei diesem Versuch der Schwefel sich auf Kosten von Sauerstoff der Pyrophosphorsäure oxydiert hätte, konnte Girard die Bildung der damals noch unbekannten Unterphosphorsäure übersehen haben und ich habe deshalb die Versuche Girard's wiederholt. Die Compt. rend. sind mir nicht zugänglich; Herr Professor E. Schmidt war aber so freundlich, mir Erdmann's Journ. f. prakt.

*) Bd. I S. 132 (6. Aufl.).

Chem. Bd. 90 zu übersenden, worin eine, wie es scheint, wörtliche Uebersetzung der Arbeit Girard's zu finden ist.

Girard erwähnt am Schlusse seiner Arbeit, daß Schwefelblumen beim Kochen mit Wasser dieses in geringem Maße zersetzen, indem sich Schwefelwasserstoff und unterschweflige Säure bilden, und daß der gleiche Prozeß durch Zusatz von Schwefelnatrium sehr gefördert wird, weil hierdurch der Schwefel in Lösung übergeführt wird. Die Versuche zeigen nun, daß auch neutrales Natriumpyrophosphat und selbst Di-Natrium-orthophosphat in ähnlicher Weise fördernd einwirken, indem der Schwefel bei höherer Temperatur diesen Salzen einen Teil des Metalls zu entziehen vermag. Wenn aber Girard dann behauptet, daß „die Pyrophosphorsäure (unter der Einwirkung des Schwefels) einen Augenblick frei, in gewöhnliche Phosphorsäure übergehe“, so schien dies von vornherein sehr unwahrscheinlich und beruht offenbar auf einen Irrtum.

Girard's Vorschrift folgend, kochte ich 5 gr Natriumpyrophosphat, in 150 gr Wasser gelöst, mit Schwefelblumen; da die Menge der letzteren nicht angegeben, verwendete ich in 7 Versuchen 0,5—10 gr. Der äußere Verlauf erschien bei allen Versuchen der gleiche: die Flüssigkeit färbt sich nach einigem Kochen dunkelbraun, wird später wieder heller und schließlich (nach 8—10 Stunden) farblos, wonach dann etwa 0,5 gr Schwefel in Lösung gegangen ist. Das dabei entweichende Gas ist jedoch nicht nur Schwefelwasserstoff, wie Girard bemerkt, sondern außerdem eine niedere Oxydationsstufe des Schwefels, denn die auf Kupferblech geleiteten Dämpfe bilden nicht nur Schwefelkupfer, sondern es geht auch Kupfer in Lösung; der größte Teil der so gebildeten Polythionsäure wird aber durch den Schwefelwasserstoff alsbald wieder zersetzt, so daß sich Schwefel im Ableitungsrohr und in dem Destillat ausscheidet.

Nimmt man von der braun gewordenen Flüssigkeit eine Probe heraus, so zeigt sich, daß sie zu dieser Zeit Natriumpolysulfid enthält, jedoch ohne daß Pyrophosphorsäure frei geworden sein könnte, denn die Flüssigkeit reagiert nach wie vor stark alkalisch. Die Flüssigkeit behält diese Reaktion bis zum Ende der Einwirkung bei.

Welche Verbindungen sind nun in der farblos gewordenen und von dem überflüssigen Schwefel abfiltrierten Flüssigkeit enthalten? Silberlösung erzeugt einen weißen, bald schwarz werdenden Nieder-

schlag, was die Gegenwart von unterschwefligsaurer Säure anzeigt; Girard zersetzte diese Säure mittelst Silberlösung und glaubte, weil nun Silberlösung einen gelben Niederschlag hervorrief, daß das Pyrophosphat in Orthophosphat übergegangen sei.

Das ist, wie bereits erwähnt, ein Irrtum; Girard ließ sich dadurch täuschen, daß eine Auflösung von Natriumpyrophosphat, welche noch Spuren von Thiosulfat enthält, mit Silberlösung einen hell- bis dunkelgelben oder auch orangefarbenen Niederschlag giebt, dessen Färbung verhältnißmäßig beständig ist. Nachdem alles Thiosulfat wirklich zerlegt ist, giebt Silberlösung einen rein weißen Niederschlag; vorhandene Orthophosphorsäure müßte hier zuerst als gelbes Silbersalz gefällt werden.

Die von dem Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Magnesiamixtur erst beim Kochen getrübt, es ist also auch hierdurch die Abwesenheit von Orthophosphorsäure und die Anwesenheit von Pyrophosphorsäure bewiesen.

Sollte Girard bei Zersetzung des Thiosulfats die Flüssigkeit aufgeköcht haben, so könnte allerdings hierdurch Orthophosphorsäure entstanden sein: die Zusetzung des Silberthiosulfats findet bekanntlich nach der Gleichung: $\text{Ag}_2 \text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$ statt, so daß die entstehende Schwefelsäure die Bildung von Orthosäure veranlassen könnte.

Die Menge der bei der Einwirkung von Schwefel auf Natriumpyrophosphat gebildeten unterschwefligen Säure schien unabhängig von der Menge des angewendeten Schwefels, denn sie schwankte bei den von mir einegehaltenen Verhältnissen zwischen 0,25 und 0,3 g; (sie wurde durch Titrieren mit Jodlösung bestimmt und durch Zusatz von Barytlösung zugleich die Abwesenheit anderer ungesättigten Säuren des Schwefels wie auch der Schwefelsäure nachgewiesen). Wird die Reaktionsflüssigkeit eingedampft, so scheidet sich der größte Teil des Pyrophosphats wieder unverändert aus; es ist dabei nicht zu vermeiden, daß der größte Teil der unterschwefligen Säure unter Abscheidung von Schwefel zersetzt wird, doch ist es immerhin möglich aus der Mutterlauge etwas Natriumthiosulfat zu gewinnen. Die Bestandfähigkeit von unterschwefliger Säure in der Lösung des neutralen Pyrophosphats ist wie auch die anfängliche Bildung von Schwefelnatrium offenbar abhängig von dem Druck, der

Temperatur und der Konzentration der Lösung; wenn ich, um eine Gleichung für den Prozess aufzustellen, dabei die Bildung von anscheinend nicht darstellbarem Tri-Natriumpyrophosphat annehme, so soll damit nur ausgedrückt sein, daß die Reaktionsfähigkeit stets alkalisch bleibt;

für die nachfolgende Zerlegung des Schwefelnatriums gilt dann: $\text{Na}_2 \text{ S}_5 + 3 \text{ H}_2 \text{ O} = \text{Na}_2 \text{ S}_2 \text{ O}_3 + 3 \text{ H}_2 \text{ S}$ wenn die Bildung der Polythionsäure vernachlässigt wird. Thatsächlich wird eine viel größere Menge neutrales Pyrophosphat zurückgewonnen, weil durch das Eindampfen ein großer Teil der unterschwefligen Säure zerlegt wird und weil das Tri-Natriumphosphat in Neutralsalz und saures Salz $\text{Na}_2 \text{ H}_2 \text{ P}_2 \text{ O}_7$ zerfällt; letzteres Salz bleibt neben Thiosulfat in der Mutterlage; es ist mir aber nicht gelungen, dasselbe daraus analysenrein darzustellen; es war nur aus der sauren Reaktion auf dessen Gegenwart zu schließen. Ich habe vergeblich versucht, die Salze durch Behandlung mit verdünntem Weingeist von einander zu trennen; bei zwei derartigen Versuchen zeigte sich, daß der in solchem Weingeist lösliche Teil sowohl mit Silbersalz als mit Magnesiamixtur geringe Reaktion auf Orthophosphorsäure gab. Da die Salzmischung selbst dies nicht wahrnehmen liefs, ist zu schließen, daß dieselbe eine geringe Menge einer gepaarten Phosphorsäure oder Thiophosphorsäure ($\text{H}_3 \text{ PSO}_3$) enthielt. Das Natriumpyrophosphat konnte auch in der Weise Natrium an den Schwefel abgeben, daß es selbst in Metaphosphat überging; wenn sich auch manche Silberniederschläge sehr langsam absetzten, kann man doch hieraus allein auf die Bildung von Metaphosphorsäure nicht schließen; anderseits ist es schwer bei Gegenwart von Pyrophosphorsäure die Anwesenheit von Metaphosphorsäure nachzuweisen. Der Schwefel entzieht also bei höherer Temperatur dem neutralen pyrophosphorsauren Natrium unter gleichzeitiger Verbindung mit den Elementen des Wassers einen Teil des Alkalis; eine bemerkenswerte Reduktion oder Umwandlung der Pyrophosphorsäure findet dabei nicht statt.

Es ist noch ein Umstand zu erwähnen, welcher die Untersuchung des Reaktionsprodukts erschwerte:

Die heiß filtrierte noch braune oder nur mehr bläufgelbe Flüssig-

keit scheidet beim Erkalten mehr oder weniger Schwefel ab, dem jedoch schwer- oder nichtlösliche Kryställchen beigemischt sind; gleiches kann bei weiterem Eindampfen der Salzlösung beobachtet werden, es ist pyrophosphorsaurer (und metaphosphorsaurer?) Kalk; obgleich mein Schwefel vollständig flüchtig war und die Natrium-pyrophosphatlösung durch oxalsaures Ammoniak nicht getrübt wurde. Hieraus folgt, daß in einer Auflösung von pyrophosphorsaurem Calcium in Natriumpyrophosphat der Nachweis von Calcium durch Ammoniumoxalat erschwert oder verhindert wird;¹⁾ daß sich aus derartigen Lösungen das Kalksalz mit der Zeit krystallinisch abscheiden kann, ist bereits bekannt.

Das vorerwähnte Verhalten des Schwefels gegen Natriumpyrophosphat liefs vermuten, daß auch die Halogene nicht ohne Einfluss auf dieses Salz seien; das ist auch der Fall und Brom ist schon in der Kälte, etwas mehr in der Wärme, in einer Auflösung von Natriumpyrophosphat löslich und das Verhalten dieser Lösung gegen Silberlösung wie gegen Mineralsäuren zeigt, daß sich Bromnatrium und unterbromigsaures Natrium gebildet haben mußten etwa nach der Gleichung:

wobei x abhängig von Konzentration, Temperatur und Druck ist.

Jod reagiert in ähnlicher, doch schwächerer Weise.

Schließlich sei bemerkt, daß auch auf Di-Natriumorthophosphatlösung die vorerwähnten Elemente nicht ohne Einfluss sind.

Ueber einige neue Kautschukpflanzen.

Von Dr. Gustav Holle-München.

(Eingegangen den 2. Juni 1893.)

Die Verwendung des Kautschuks zu Gefäßen, Schuhen, Fackeln, zum Dichten von Körben etc. scheint bei den Indianerstämmen Südamerikas schon seit sehr alten Zeiten im Gebrauch gewesen zu sein. Zum erstenmale lenkte der französische Reisende L a C o n d a m i n e im Jahre 1751 die Aufmerksamkeit auf die Eigenschaften des süd-

¹⁾ Eine ähnliche Wirkung der Metaphosphorsäure hat Rose beobachtet. Obiger Kalkgehalt entstammt nicht den zum Kochen benutzten Gläsern.