

Zur Kenntniss des Coniins und seiner Verbindungen.

Von
Dr. J. Schorm.

Vor mehreren Jahren veröffentlichte ich einige Mittheilungen über die Darstellung des Coniins und mehrerer seiner Salze. (Ber. deutsch. G. 14, 1765.) Im Folgenden seien einige Beobachtungen wiedergegeben, welche mich seither zu Verbesserungen in der Herstellung reinen Coniins, sowie einiger neuen Salze führten.

Der mit Wasser und kohlensaurem Natron behandelte Schierlingssamen gibt bei der Destillation mit gespanntem Dampf ein Destillat, welches früher als die wässerige Lösung der freien Base angesprochen wurde. Es hat sich nun gezeigt, dass dasselbe theilweise als in Wasser gelöstes Carbonat destillirt. (Durch Einwirkung der Soda im Samen.) Das Destillat braust nämlich bei Neutralisiren mit Salzsäure auf, dabei scheiden sich ölartige Verunreinigungen aus, welche nachträglich verharzen. Auch kann man das ursprüngliche Destillat durch Cohobiren concentriren; man erhält dann zuletzt die Base als Hydrat in öliger Form am Destillate. Durch das oftmalige Cohobiren verliert das Carbonat die Kohlensäure.

Die Reinigung der Rohbase besteht darin, dass man das wässerige Samendestillat sowie die ölig abgeschiedene Rohbase mit Salzsäure neutralisirt und die wässerige Lösung eindampft, das gebildete salzaure Salz längere Zeit im Sandbad erhitzt, um die bei der Destillation mit übergegangenen, ölartigen, harzigen Verunreinigungen zu zerstören. Man setzt das Erwärmen so lange fort, bis das zurückbleibende Salz keinerlei Geruch mehr erkennen lässt; durch Lösen in Wasser und Abfiltriren der ungelöst gebliebenen kohligen Masse erhält man eine klare, meist farblose Flüssigkeit. Sollte dieselbe noch irgendwelche merkliche Braunkärbung zeigen, so kann diese durch Kochen mit guter Blutkohle entzogen werden. Vortheilhafter erscheint es jedoch, die letzten Reste der Verunreinigungen durch Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung zu zerstören. Man setzt zur neutralen Lösung in der Kälte so lange von der im Handel vorkommenden etwa 3 proc. Wasserstoffsuperoxydlösung zu, bis Entfärbung eintritt. Durch dieses Verfahren wird das Coniinsalz durchaus nicht angegriffen, und erhält man dabei ein sehr reines Endproduct¹⁾.

¹⁾ Auf diese Art lässt sich auch das Nicotin aus der Tabakpflanze erhalten. Ich habe grössere

Ich will an dieser Stelle darauf hinweisen, dass das Wasserstoffsuperoxyd in ähnlichen Fällen auch bei der Reinigung anderer Alkaloide vorzügliche Dienste leistete, wovon ich mich auch bei Reindarstellung von anderen Alkaloiden überzeugte, doch ist wohl zu berücksichtigen, dass die Oxydation in neutraler Lösung erfolge, um etwaige partielle Zerstörung des Alkaloides zu vermeiden.

Die auf diese Art erhaltene klare Lauge, welche das Coniin, das Conhydrin und eine neue Base in Chlorwasserstoffverbindung enthält, wird zum Krystallisiren eingedampft. Das Salz bildet grosse, wasserhelle, prächtvolle Krystalle. Man dampft so lange ein, als sich noch durch längeres Stehen und Abkühlen Krystalle bilden.

Die restliche syrupdicke, unkristallisirbare Mutterlauge enthält neben geringen Mengen von salzaurem Coniin das Conhydrin und die neue Base, und wird zur Trennung dieser beiden mit Wasser verdünnt, mit schwacher Natronlauge alkalescirt, hierauf mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich nach dem Verdunsten des Äthers das Conhydrin in Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren aus absolutem Äther gereinigt werden. Der ölige Rückstand, welcher nach dem Abscheiden des Conhydrins resultirt, enthält außer geringen Mengen von Coniin die obenerwähnte neue Base, deren chemische und physikalische Eigenschaften später beschrieben werden sollen.

Zur Darstellung von Salzen oder zum Aufbewahren überhaupt eignet sich das hydratische Coniin viel besser als die wasserfreie Base. Das krystallisirte, salzaure Coniin wird in 5 Th. Wasser aufgelöst, mit trockenem Kaliumcarbonat so lange versetzt, als noch Trübung eintritt. Dabei scheidet sich die Base theilweise in öliger Form, als Carbonat ab, und kann dieselbe mit Äther ausgeschüttelt werden. (Das Carbonat ist in Äther löslich.) Einfacher verfährt man, wenn man nach kurzem Stehenlassen die ausgeschiedene Base sammt Lauge von dem auskrystallisierten Chlorkalium abgießt und aus einem Kolben abdestillirt. Man erhält die reine Base in Hydratform, auf der wässerigen Lösung schwimmend. Durch

Mengen sogenanntes Tabakextract aus der K. K. Tabakfabrik Hainburg bekommen, und daraus durch Zusatz von Natriumcarbonat und nachheriges Destilliren, wie oben bei Coniin angegeben, das Nicotin als Carbonat in Lösung erhalten. Die salzaure Lösung wurde mit Wasserstoffsuperoxyd entfärbt, wie oben angegeben.

Die Salze, sowie die Siedepunktbestimmung werden in einer späteren Abhandlung beschrieben.

das Destilliren hat es die Kohlensäure verloren.

Die wässerige Lösung enthält etwa 10 Proc. Conin gelöst. Diese kann sofort zur Herstellung von Salzen verwendet werden. Das auf obige Art abgeschiedene reine hydratische Conin hat ein spec. Gewicht bei 12° von 0,900. Beim Erwärmen über 100° scheidet sich bis zu 20 Proc. Wasser ab, und geht die Base dabei in wasserfreies Conin über, welches bei 760 mm Druck einen constanten Siedepunkt von 168° zeigt und ein spec. Gewicht von 0,870 hat.

Aus obigem reinen Conin ist das Carbonat, borsaures, benzoësaures, salpetersaures, phosphorsaures, salicylsaures und pikrinsaures, aus Conhydrin das schwefelsaure und bromwasserstoffsaure Salz und Carbonat dargestellt worden.

Zum Schlusse erwähne ich noch, dass bei dem Arbeiten mit den leicht löslichen Coninsalzen die äusserste Vorsicht zu gebrauchen ist und zum Schutze die Fingertasten mit Vaselinöl einzureiben sind.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die Seife No. II, die in der Tabelle mit „fraglich“ bezeichnet ist, um 8,62 Proc. weniger verseifbares Fett enthielt; ferner um 7,79 Proc. mehr Asche gab und ihre Löslichkeit in Wasser um 6,4 Proc. geringer war. In der Asche derselben wurden 3,53 Proc. Gyps aufgefunden. Wahrscheinlich wurde zur Fabrikation dieser Seife Elaïn verwendet, und da das Letztere ohne weitere Zusätze blos eine weiche Seife gibt, wurden zum Härteln derselben die 3,53 Proc. Gyps zugesetzt, was auch vortrefflich gelungen ist.

Die Fabrikation dieser Seife ist mindestens um 10 Proc. billiger, da dieselbe nebst dem 3,53 proc. Gehalt an Gyps um 8,62 Proc. weniger verseifbares Fett enthält. Natürlich ist auch der Werth derselben um ebenso vieles geringer gegenüber der Seife No. I der Seifensiedergesellschaft, die zum Härteln ihrer Elaïnseife Unschlitt verwendet und hierdurch ein Fabrikat liefert, welches blos 0,81 Proc. in Wasser unlösliche Stoffe enthält.

Die Analyse zweier Seifen.

Von

Dr. Viktor Vedrödi.

Von der debrecziner Seifensiedergesellschaft erhielt ich eine Seife zur Untersuchung mit dem Bemerken, dass diese von einem hiesigen Seifensieder fabricirt und anderen Seifen gegenüber um 10 Proc. billiger feilgeboten wird. Die Gesellschaft wünschte daher, dass ich durch eine chemische Analyse feststelle, ob diese billige Seife nicht mit Schwerspath oder einem anderen billigen Stoffe verunreinigt sei. Ich erbat mir deshalb zur vergleichenden Untersuchung auch eine solche Seife zu übermitteln, die nach der Ansicht dieser Gesellschaft unverfälscht und ganz rein ist. Ich erhielt hierbei folgende Resultate:

Bestandtheile	I. Gute Seife	II. Fragliche Seife
Wasser	16,07	16,90
Alkali in freiem Zustande . . .	4,78	2,22
- an Fettsäure gebunden . .	5,40	5,08
Fett verseift	59,62	51,00
Aschengehalt und unverbrennlich	24,31	32,10
In Alkohol unlöslich	8,37	1,23
- Wasser	0,81	7,21
Die Asche enthielt:		
In Wasser lösliche Stoffe . . .	2,53	2,62
- unlösliche Stoffe . . .	0,12	7,21
Unverbrennliche u. unlösliche Stoffe	0,21	6,74
Gyps	—	3,53

Über die maassanalytische Zuckerbestimmungsmethode.

Von

Dr. Samelson.

Auf der im September v. J. zu St. Gallen stattgehabten Versammlung hat bereits der Verein schweizerischer analytischer Chemiker die gewichtsanalytische Methode gegenüber der maassanalytischen für die Zuckerbestimmung warm empfohlen. Jetzt enthält auch das jüngst erschienene Heft VI der Zft. f. anal. Ch. Angaben über die letztgenannte Methode, welche, wenn die dort hervorgehobenen Mängel sich nicht beseitigen liessen, dazu führen müssten, der gewichtsanalytischen Bestimmung den Vorrang einzuräumen. Da nun die maassanalytische Methode eine weit einfachere und schnellere Ausführung ermöglicht, so wird sie der gewichtsanalytischen erst dann weichen, wenn die mit ihr erzielten Resultate mit Sicherheit als minder richtige bezeichnet werden müssten. Ob dies jedoch tatsächlich der Fall ist, möchte ich in Folgendem erörtern. Es muss zugegeben werden, dass mit der maassanalytischen Methode Resultate erlangt werden können, welche von denen der gewichtsanalytischen verschieden sind, sowie dass diese Differenz um so grösser wird, je zuckerreicher die zu untersuchende Substanz ist. Letzteres wird dadurch verursacht, dass