

Reactionen, durch die das Nichin entsteht, nebenher ein Aldehyd gebildet wird, an Beweiskraft für die Zusammensetzung dieser Base. Denn dieser Aldehyd kann wohl auch nichts anderes als Formaldehyd sein und unter dieser Voraussetzung kann die Zerlegung des Chinins in Nichin und Formaldehyd durch die Gleichung

$$C_{20} H_{24} N_2 O_2 + 2 HOH = C_{19} H_{24} N_2 O_2 + CH_2 O + H_2 O$$

ausgedrückt werden.

Das Pseudochinin geht mit Jodwasserstoffsäure in ein Additionsproduct über, das wahrscheinlich mit dem des Chinins nicht bloss isomer, sondern mit diesem auch identisch ist, da es mit Aetzkali zerlegt, wiederum in Chinin, Pseudochinin und Nichin übergeht.

Auch das Nichin giebt ein Trihydrojodadditionsproduct, $C_{19} H_{24} N_2 O_2 (HJ)_3$, welches aber von dem des Chinins durch Löslichkeitsverhältnisse und Krystallisationsvermögen vollständig verschieden ist. Mit Aetzkali zerlegt, liefert es vorherrschend regenerirtes Nichin und eine zweite Base, das Isonichin, dessen Analyse wieder auf die Formel $C_{19} H_{24} N_2 O_2$ stimmt.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ebenso wie die Jodwasserstoffadditionsverbindung des Chinins auch jene des Cinchonins und Cinchonidins beim Kochen mit Wasser ein neutrales Destillat geben, das Silbernitrat energisch reducirt und vielleicht Formaldehyd enthält, weshalb möglicherweise auch diese Alkaloide in um 1 kohlenstoffatomärmere Basen übergehen können.

Obdach, Obersteyermark.

435. E. R. Flint und B. Tollens: Ueber die Bestimmung von Pentosanen und Pentosen in Vegetabilien durch Destillation mit Salzsäure und gewichtsanalytische Bestimmung des entstandenen Furfurols.

(Eingegangen am 1. Oktober; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit¹⁾ haben Günther, de Chalmot und Tollens ihre Methoden der Bestimmung von Pentosen und Pentosanen in Vegetabilien mitgetheilt. Günther bewirkt diese Bestimmung mittels Titrirens des beim Destilliren der Vegetabilien mit Salzsäure entstandenen Furfurols mit essigsauerm Phenylhydrazin und Anilinacetat als Indicator, und de Chalmot führt

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3575.

die Furfurolbestimmung auf gewichtsanalytischem Wege durch Wägung des durch essigsäures Phenylhydrazin ausgefällten Furfurolhydrazons aus.

Wir haben die Untersuchung weiter geführt und das thatsächliche der früheren Untersuchungen völlig bestätigen können. Wir haben jedoch gefunden, dass die gewichtsanalytische Methode besser und richtiger ist als die Titrimethode, weil die letztere einige Fehlerquellen in sich birgt, welche bei der ersteren nicht vorhanden sind.

Wir haben darauf durch einige kleine Vervollständigungen die gewichtsanalytische Methode noch sicherer gestaltet und glauben, dass, wenn sie auch noch einige Mängel besitzt, sie doch zur allgemeinen Anwendbarkeit gediehen ist, und wir werden uns freuen, wenn die Methode von Fachgenossen geprüft und als gut bestätigt werden wird.

Wir haben den Gang unserer Untersuchungen ausführlicher an die »Versuchs-Stationen«, Redakteur Nobbe, gesandt und begnügen uns hier mit Andeutungen über die Einzelprüfungen der Operationen und mit der Beschreibung des Apparates, sowie der Manipulationen, welche wir jetzt anwenden, indem wir im Uebrigen auf jene Abhandlung mit Abbildung der Apparate verweisen.

A. Prüfung von Günther's Methode der Titrirung.

Wir haben gefunden, dass obige Methode zuweilen ein zu grosses Resultat giebt, weil beim Erhitzen der Vegetabilien mit Salzsäure neben Furfurol auch andere Stoffe, wie z. B. Lävulinsäure, entstehen, von welchen während des langen Destillirens etwas übergehen kann. Diese Stoffe binden beim Titriren Phenylhydrazin, so dass der Zeitpunkt, in welchem die Röthung des Anilinetats nicht mehr sich zeigt, später eintritt, als wenn keine derartigen Substanzen vorhanden sind. Man kann somit gegenüber einer Lösung von reinem Furfurol zu viel Phenylhydrazinacetat brauchen, und die Procente an Furfurol und Pentosen werden dann zu hoch gefunden.

Aehnlich wirkt die Gegenwart von Kochsalz (s. u.).

Da nun die Ausführung der Operation des Titrirens, besonders die täglich erforderliche Titerstellung der Lösung von Phenylhydrazinacetat nicht angenehm ist, und da obige Unsicherheiten¹⁾ vorhanden sind, haben wir die Titrimethode verlassen und sind zur Prüfung der gewichtsanalytischen Methode übergegangen.

¹⁾ Auch Stone's übrigens schwer ausführbare Modification des Titrirens, mit Fehling'scher Lösung als Indicator, bringt keinen Vortheil (diese Berichte XXIV, 3019).

B. Prüfung der gewichtsanalytischen Methode.

Bei der gewichtsanalytischen Methode, d. h. dem Wägen des gefällten Furfurolhydrazons, wird, wenn auch etwas Lävulinsäure (oder Aceton u. s. w.) in der Furfurol-Flüssigkeit vorhanden ist, doch nicht mehr Hydrazon enthalten als aus reinen Furfurol-Lösungen, weil, wie wir uns davon überzeugt haben, verdünnte Lösungen von Lävulinsäure und Aceton nicht durch Phenylhydrazinacetat gefällt werden, indem die Hydrazone von Lävulinsäure und Aceton leichter löslich sind, als das fast unlösliche Furfurolhydrazon.

Die Gegenwart von Kochsalz verändert auch hier in etwas das Resultat, doch kann man, wie unten beschrieben ist, ohne grosse Unbequemlichkeit so operiren, dass stets gleich viel Kochsalz vorhanden ist, den Fehler bestimmen und ihn in Rechnung ziehen.

Wir haben bei unsern jetzigen Bestimmungen das Hauptgewicht auf die Ermittlung der Pentosen selbst gelegt, indem wir experimentell bestimmten, wie viel Furfurolhydrazon durch Destillation von 0.1 g, 0.25 g, 0.5 g, 0.75 g, 1 g, 1.5 g, 2 g, 2.5 g Arabinose und von ebenso viel Xylose erhalten wird (s. Tabelle 5 der Abhandlung in den Versuchs-Stationen), und aus diesen Zahlen haben wir Formeln und eine Tabelle berechnet, mittels welcher man von dem Hydrazon ausgehend erfährt, wie viel Pentosen in der untersuchten Substanz vorhanden oder entstanden sind.

Diese Formeln sind:

$$\text{I. Arabinose} = \text{Hydrazon} \times 1.229 + 0.0177.$$

$$\text{II. Xylose} = \text{Hydrazon} \times 1.031 - 0.001^1),$$

und für Fälle, in denen man nicht weiss, welche der beiden Pentosen aus dem untersuchten Materiale entsteht, als Durchschnittswerth

$$\text{III. Pentose} = \text{Hydrazon} \times 1.13 + 0.0083.$$

¹⁾ Einstweilen ist man in Ermangelung näherer Kenntnisse genöthigt, anzunehmen, dass in Materialien, aus welchen Arabinose hergestellt ist, wie Gummiarten, Rübenschnitzeln, nur Arabinose, in Materialien, aus welchen Xylose hergestellt ist, wie Holz, Stroh, Jute u. s. w., nur Xylose vorhanden ist. Wie z. B. die Versuche mit Biertrebern, also Gerste, zeigen, aus welchen neben Xylose auch Arabinose hergestellt ist, mag obige Annahme in manchen Fällen nicht richtig sein, und speciell in Fällen wie bei Rübenschnitzeln, in welchen verholzte Fasern vorhanden sind, mag neben Arabinose auch Xylose zu erhalten sein.

Folglich ist es zuweilen unsicher, welche der Formeln man anwenden soll, und durch die verschiedenen Resultate, welche die Berechnungen nach den Formeln I und II bringen, wird eine gewisse Verschiedenheit in den Procentzahlen an Pentose oder Pentosan bedingt. Es ist diese Unsicherheit bis jetzt nicht zu vermeiden.

Will man das Furfurol selbst berechnen, so mag man das Hydrazon mit 0.538 multipliciren, oder aber die theoretisch richtigere frühere Zahl von de Chalmot:

$$\text{IV. Furfurol} = \text{Hydrazon} \times 0.516 + 0.0252$$

anwenden, doch müssen in dieser Hinsicht noch weitere Versuche angestellt werden, um die bei Gegenwart von Kochsalz möglichst richtige Zahl zu finden, wenn auch die Abweichungen von der Wahrheit schon jetzt nicht gross sind.

Einen principiellen Fehler zeigt übrigens die Methode noch. Man erhält etwas weniger Hydrazon, wenn man dieselbe Menge, z. B. 1 g Xylose, einerseits allein, andererseits mit 1, 2, 3 g Stärke oder Rohrzucker gemengt, mit Salzsäure destillirt, diese Beimengungen drücken die Ausbeute an Hydrazon und folglich die Procente an Pentosen etwas herunter. Dies ist bis jetzt nicht zu vermeiden und kaum oder nur ungefähr nach dem Gehalte der Substanzen an Stärke zu corrigiren.

Die Cellulose der Vegetabilien scheint nach den betreffenden Versuchen mit Filtrirpapier wenig Einfluss auf die Hydrazon-Ausbeute zu haben.

Wenn durch diese Einflüsse auch die Verlässlichkeit der Zahlen etwas leidet, so steigen doch die hierdurch veranlassten Differenzen wohl nur in den schlimmsten Fällen auf 1—2 pCt.

Die auf die obige Weise ermittelten Procentzahlen für Pentose (Arabinose oder Xylose) werden dann, wie früher angegeben ist, durch Multiplication mit 0.88 auf Pentosan (Araban oder Xylan) umgerechnet (s. l. c. S. 3585).

C. Ausführung der Methode von de Chalmot, Flint und Tollens.

Die Ausführung der Bestimmung ist ziemlich genau die in diesen Berichten XXIV auf S. 3579 und den folgenden Seiten von de Chalmot und Tollens beschriebene, und nur folgende Abweichungen sind zu beachten.

Zu dem Destillate, welches im Becherglase mit Marke bei 500 ccm gesammelt ist, muss man, falls weniger als 400 ccm erhalten worden sind, Kochsalz geben und zwar soviel, wie nöthig ist, dass nach dem Sättigen mit Soda und Auffüllen mit Wasser zu $\frac{1}{2}$ Liter 81.5 g Kochsalz vorhanden sind, d. h. die Quantität, welche beim Sättigen von 400 ccm 12procentiger Salzsäure mit Soda entsteht.

Man erreicht dies, indem man für je 50 ccm, welche weniger als 400 ccm an Destillat vorhanden sind, 10.2 g Kochsalz einwirft. Nach der Sättigung mit Soda (und Essigsäure) giebt man essigsäures Phenylhydrazin zu und füllt mit Wasser zu 500 ccm auf.

Die Abscheidung des Phenylhydrazins befördert man durch $\frac{1}{2}$ stündiges Rühren mittels eines durch eine Turbine in Bewegung gesetzten gebogenen Glasstabes.

Das Hydrazon wird in den früher beschriebenen Glasröhren gesammelt, diese enthalten jedoch nicht Asbest, sondern einen Propf aus Glaswolle, welche schnelles Filtriren gestattet.

Das Trocknen des Hydrazons geschieht in dem früher angewandten Apparate, vor demselben ist jedoch ein Rohr mit Körnern von kohlensaurem Kalk eingesetzt, um Spuren von durch den Luftstrom mitgerissener Schwefelsäure zurückzuhalten, und ein einfaches Quecksilber-Vacuometer dient zur Vergewisserung des Bestehens eines guten Vacuums.

Abbildungen der Apparate finden sich in der Abhandlung in den »Versuchs-Stationen«.

Die Umrechnung der gefundenen Hydrazonmengen auf Arabinose bei Gummiarten u. dergl., auf Xylose bei Holz, Stroh u. s. w., und auf Pentose im Allgemeinen bei Substanzen, von welchen man nicht weiss, welche der beiden Pentosen sie enthalten, geschieht mittels der oben genaunten Formeln, und schliesslich erfährt man die Pentosan-Zahl durch Multiplication des Procentsatzes an Pentose mit 0.88.

Auf die beschriebene Weise haben wir eine Reihe von Naturproducten mit Salzsäure destillirt und die Pentosen und Pentosane derselben bestimmt. Man findet die Einzelzahlen in der angegebenen grösseren Abhandlung, und wir begnügen uns hier mit der Wiedergabe der Schlussresultate.

Die folgende Tabelle enthält ausser den Zahlen für Pentosen und Pentosan auch diejenigen für Furfurol, letztere sind mittels des Factors 0.538 aus dem erhaltenen Hydrazon berechnet, und wir geben sie nur unter Reserve (s. oben).

Das Holzgummi hat uns z. Th. geringere Zahlen als seiner Zeit Günther und Tollens geliefert, und es ist das Holzgummi folglich nicht immer reines Xylan, d. h. es ist nicht nur $C_5H_8O_4$ sondern meist mit mehr oder weniger $C_6H_{10}O_5$ gemengt.

Auf Trockensubstanz berechnete Mittelzahlen.

	Furfurol	Xylose	Arabinose	Pentosen	Pentosane
Tannenholz	4.87	9.32	—	—	8.20 pCt.
Buchenholz	18.20	35.08	—	—	30.87 »
Weizenstroh	12.99	24.89	—	—	21.90 »
Biertrüber	16.03	30.68	—	—	27.00 »
Maiskolben	18.36	35.16	—	—	30.94 »
Sulfit-Cellulose . . .	2.89	—	—	6.25	5.50 »
Natron-Cellulose . .	2.90	—	—	6.35	5.59 »
Kirschgummi	25.41	—	59.05	—	51.96 »

	Furfurol	Xylose	Arabinose	Pentosen	Pentosane	
Tragantgummi . . .	16.17	—	37.28	—	32.81	›
Agar-Agar . . .	0.88	—	—	2.02	1.78	›
Holzgummi No. I . .	38.78	74.27	—	—	65.36	›
› No. II . . .	46.90	89.83	—	—	79.05	›
› No. III . . .	48.08	92.07	—	—	81.02	›
› No. IV,						
mit Kalk gewonnen	33.30	63.73	—	—	56.08	›

436. G. C. Schmidt: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumbichromat.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

In einer vorläufigen Mittheilung beschreibt L. Darmstädter¹⁾ zwei neue Verbindungen, nitrodichromsaures Kalium, $\text{CrO}_2 \overset{\text{OK}}{\text{NO}_2} \text{CrO}_3$, und nitrotrichromsaures Kalium, $\text{CrO}_2 \overset{\text{OK}}{\text{NO}_2} 2 \text{CrO}_3$, die er durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumbichromat erhalten haben will. Ich habe versucht, diese Körper für eine andere Arbeit darzustellen, konnte sie aber nicht wieder gewinnen.

Zu ihrer Darstellung verfuhr ich genau in der von Darmstädter angegebenen Weise: Kaliumbichromat wurde mit zwei Theilen concentrirter Salpetersäure erwärmt. Beim Erkalten setzten sich dicke rothe Krusten ab, die bei der Analyse keine übereinstimmenden Resultate gaben. Nachdem das Salz ungefähr einen Monat in der Mutterlauge gelegen, hatten sich prachtvolle, tiefrothe, perlmutterglänzende Krystalle abgeschieden, welche von dem anhängenden Salz mechanisch getrennt wurden. Die Beschreibung dieser Verbindung passt insofern auf die von Darmstädter gegebene, als die Krystalle beim Uebergießen mit Wasser matt wurden und ihre wässrige Lösung beim Erkalten nicht wieder das ursprüngliche Salz, sondern Kaliumbichromat lieferte; sie unterschieden sich jedoch scharf von dem von Darmstädter untersuchten Product, da sie nicht unter Ausgabe von rothen Dämpfen schmolzen.

Die Analyse dieser Verbindung lieferte die folgenden Zahlen:

0.4298 g Substanz bei 90° getrocknet gaben mit Schwefeldioxyd reducirt und mit Ammoniak gefällt 0.2505 g Cr_2O_3 , entsprechend 39.9 pCt. Cr. Das Filtrat eingedampft und geglüht lieferte 0.1950 g K_2SO_4 , entsprechend 20.4 pCt. Kalium.

Das Salz enthielt keinen Stickstoff.

¹⁾ Diese Berichte IV, 117, 1871.