

 Open access • Journal Article • DOI:10.1007/BF01347090

## **Quantitative Bestimmung des Kumarins in Melilotus-Arten** — [Source link](#)

Ernst Obermayer

**Published on:** 01 Mar 1913 - Fresenius Journal of Analytical Chemistry (Springer Science and Business Media LLC)

Share this paper:    

View more about this paper here: <https://typeset.io/papers/quantitative-bestimmung-des-kumarins-in-melilotus-arten-19sg008xe6>

So wurde erhalten für A—(B—28,05):

$$32,2 - (37,6 - 28,05) = 22,65,$$

also gefunden  $22,65 \times 0,384 = 8,70 \text{ mg}$  Alkohol,

berechnet in 50 ccm von  $0,01706 \frac{0}{0}$ : 8,68 mg Alkohol.

---

Laboratorium der Nederlandschen Gin-Spiritus-Fabrik Delft.

---

## Quantitative Bestimmung des Kumarins in Melilotus-Arten.

Von

dipl. Ingenieurchemiker **Ernst Obermayer**.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. ungarischen Landesanstalt für Pflanzenzucht.)

Die Melilotus-Arten, besonders *M. alba* (= *M. vulgaris*) und *M. officinalis* sind in fast allen Gegenden auf Schritt und Tritt wildwachsende, gegen Boden und Klima anspruchslose Schmetterlingsblütner, die in schlechten Böden für Futterproduktion sehr geeignet wären; wegen ihres bitteren Geschmacks und üblen Geruches werden sie aber von den Tieren nicht gefressen.

Praktische Landwirte interessieren sich oft für die Frage, wovon der unangenehme Geschmack und Geruch dieser Pflanzen herrühre, ebenso auch dafür, wie man denselben entfernen könnte. Dies ist durch die Pflanzenzucht, durch Auslesen der geeigneten Individuen und zielbewusste Weiterzüchtung ihrer Nachkommen möglich; damit dies aber geschehen könne, ist es notwendig, dass man die Quantität jener Substanz, welche die Pflanze praktisch unbrauchbar macht — und der man zutrauen kann, dass sie sich anderen pflanzlichen Eigenschaften ähnlich auch in den Individuen ändert — in den zur Weiterzüchtung geeigneten Pflanzen, beziehungsweise in ihren Nachkommen, mit entsprechender Genauigkeit feststellen könne.

Denen, die sich mit der Pflanzenchemie beschäftigen, ist es bekannt, dass die in den Melilotus-Arten vorkommenden Kumarsäure-Verbindungen die Bitterkeit und den eigentümlichen Geruch verursachen, und zwar am meisten das Kumarin. Wenn man also den durchschnittlichen Kumaringehalt der verschiedenen Melilotus-Arten und die Änderungen desselben in den einzelnen Pedigrée-Stämmen kennt,

wird es Aufgabe des Pflanzenzüchters sein, durch Anwendung der Züchtungstechnik einen solchen Melilotus-Stamm heranzuzüchten, der seinen Kumaringehalt, so weit es für Futterzwecke nötig ist, eingebüsst hat. Da bis jetzt aber keine Methode für die Bestimmung der in den verschiedenen Pflanzen vorkommenden Kumaringehalten existiert, war es in erster Linie notwendig, eine Methode auszuarbeiten, welche den Kumaringehalt der Melilotus-Stämme, wenn auch nicht exakt, doch wenigstens mit einer solchen Genauigkeit ergibt, welche für vergleichende Analysen notwendig ist.

In der Literatur, so weit man sie nachschlagen konnte, habe ich bloss eine einzige Arbeit gefunden, welche sich mit quantitativer Kumarinbestimmung beschäftigt; sie bestimmt aber das Kumarin nicht in Pflanzen, sondern in Vanille-Extrakten, und zwar neben Vanillin und Azetanilid. Die Autoren der Arbeit sind Winton und Bailey<sup>1)</sup>. Das Wesen des Verfahrens ist folgendes: Aus dem wässrigen Vanille-Extrakt werden alle drei Verbindungen mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung entfernt man das Vanillin mit 2-prozentigem Ammoniak, und die zurückgebliebenen zwei Verbindungen werden auf Grund davon getrennt, dass das Kumarin sich in niedrig siedendem Petroleumäther löst, das Azetanilid aber nicht.

Das in vorliegender Arbeit zu besprechende Verfahren ist speziell für die Kumarinbestimmung in der Melilotus ausgearbeitet, ist aber solcher Natur, dass es voraussichtlich auch auf kumarinhaltige Pflanzen und sonstige Pflanzenbestandteile (Samen u. s. w.) eine Anwendung finden kann, so dass man vielleicht auch die zum Zwecke der Kumarindarstellung in den Handel kommenden Rohstoffe (Tonkabohnen) mit Hilfe dieser Methode untersuchen kann.

## I.

### **Qualitative Untersuchung der Kumarsäure-Verbindungen in der Versuchspflanze.**

Die zur Ausarbeitung der Kumarin-Analyse verwendeten Melilotus-Arten sind auf dem Versuchsplatze der Pflanzenzüchtungsanstalt gewachsen, nach dem Blühen abgemäht und auf natürlichem Wege getrocknet. Das feine Mahlprodukt dieser lufttrocknen Substanz wurde nun als Versuchsmaterial benutzt.

<sup>1)</sup> Journ. of the Amer. chemical Society **27**, 719—724 (1905).

Zum Zwecke der qualitativen Untersuchung der in der Melilotus vorkommenden Kumarsäure-Verbindungen wurde die Pflanze nach einer der ältesten Methoden der Riechstofferzeugungspraxis einer wässrigen Destillation unterworfen; nach Ausschütteln des kristallklaren Destillates mittels Äthers und Verdunstung des letzteren blieben schneeweisse Kristalltafeln zurück. Schon bloss aus den Literatur-Angaben war es vorauszusehen, dass in diesem Destillate nur zweierlei Kumarsäure-Verbindungen vorkommen können, nämlich das Kumarin und das ihm entsprechende andere gesättigte Laktone, das Melilotsäureanhydrid, da bekanntlich mit Wasserdämpfen nur diejenigen Substanzen überdestillieren, die unzersetzt sieden (vorausgesetzt ausserdem, dass sie von Wasserdampf nicht angegriffen werden). Das gilt ja aber weder von der *o*-Kumarsäure, welche sich schon beim Schmelzen zersetzt, noch von der *o*-Hydrokumarsäure (Melilotsäure), welche letztere sich beim Sieden in Melilotsäureanhydrid verwandelt und nur als solches überdestillieren kann. Nähere Untersuchungen aber bewiesen, dass die ausgeätherte Substanz ausser sehr wenig organischen Verunreinigungen aus reinem Kumarin besteht. Der Schmelzpunkt der Substanz war nämlich, aus dem Material mehrerer solcher Destillationen wiederholt bestimmt, beständig annähernd  $67^{\circ}$  C. Der Schmelzpunkt des reinen Kumarins liegt aber nach älteren Bestimmungen bei  $67^{\circ}$ , nach den neueren Untersuchungen von Schimmel und Co. bei  $69\text{--}70^{\circ}$ , nach eigenen Bestimmungen aber bei  $68,5\text{--}69^{\circ}$ . Die Schmelzpunkte der sämtlichen übrigen Kumarsäure-Verbindungen sind so entfernt von dieser Temperatur (*o*-Kumarsäure  $207\text{--}208^{\circ}$ , melilotsaures Kumarin  $128^{\circ}$ , Melilotsäure  $82\text{--}83^{\circ}$ , Melilotsäureanhydrid  $25^{\circ}$ ), dass eine nennenswerte Menge derselben im Versuchsmaterial ganz gewiss eine grössere Abweichung vom richtigen Schmelzpunkt verursacht hätte. Der Umstand, dass die scheinbar vollkommen farblosen Kristalle zu einer gelblichen Flüssigkeit geschmolzen sind, spricht dafür, dass die gefundene Abweichung von  $1\text{--}2^{\circ}$  von organischer Verunreinigung herrühren konnte.

Nach Angaben der Literatur kommt das Kumarin in Melilotus-Arten oft in Verbindung mit der Melilotsäure (*o*-Hydrokumarsäure) als melilotsaures Kumarin vor (Schmelzpunkt  $128^{\circ}$ ), und man kann diese Verbindung auf die Weise isolieren, dass man das wässrige Dekokt der ursprünglichen Pflanze mit Äther ausschüttelt. Ich hielt es von vornherein für unwahrscheinlich, dass das Kumarin im Versuchsmaterial in Form solcher Verbindung vorhanden sei, da in diesem Falle im wässrigen

Destillat ausser dem Kumin auch das Melilotsäureanhydrid als Zeretzungsprodukt der Melilotsäure hätte erscheinen müssen. Trotzdem habe ich die Anleitung der Literatur befolgt; doch hat sich auch die so ausgeätherte kristallinische Substanz vor dem Umkristallisieren als mit Chlorophyllbestandteilen verunreinigtes, nach wiederholtem Kristallisieren als reines Kumin erwiesen. Durch diesen Versuch wird übrigens die Anwesenheit sämtlicher anderer Kumarsäure Verbindungen ausser dem Kumin aus dem Versuchsmaterial ausgeschlossen, weil anderenfalls auch diese beim wässrigen Kochen in das Wasser, von dort aber gleichfalls alle wieder in den Äther geraten wären. Da aber nach Verdunsten des Äthers bloss Kumin zurückblieb, so konnten keine anderen Kumarsäure-Verbindungen in der Versuchspflanze vorhanden sein.

Das durch Destillation erhaltene Kumin kristallisiert beim langsamen Kristallisieren in Tafeln, beim raschen in Nadeln, besitzt einen angenehmen Geruch, löst sich in kaltem Wasser wenig, besser in warmem. Sehr gut löst es sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Azeton, Petroleumäther, auch in Essig- und Weinsäure, sowie in Ölen. Es hat einen bitteren, warmen, stechenden Geschmack und sublimiert unzersetzt in kleinem Maße schon bei 100°, sogar unter 100°, obwohl sein Siedepunkt erst bei 290° liegt. Seine Reaktion ist völlig neutral. Mit Kali- oder Natronlauge erwärmt, wird seine Lösung (ohne Fluoreszenz) gelblich, indem es sich in Kali-, beziehungsweise Natronkumin verwandelt und seinen Geruch gänzlich verliert. Auf Zusatz von Säuren verschwindet die gelbliche Farbe, und es tritt der ursprüngliche Geruch wieder hervor. Nach älteren Angaben verwandelt sich das Kumin beim Kochen mit Kalilauge in o-Kumarsäure. Dies geschieht aber erst nach lang andauerndem Kochen sehr schwierig und bloss in kleinem Maße. Mit Kali geschmolzen, gibt das Kumin die gemeinsame Reaktion der Kumarsäure-Verbindungen, indem es sich in Essigsäure und Salizylsäure zersetzt. Von der o-Kumarsäure, die eine geruchlose und geschmacklose Verbindung ist, unterscheidet sich das Kumin äusserlich durch seinen eigentümlichen Geruch und Geschmack, ausserdem gibt es die sehr empfindliche und auffallende Reaktion der o-Kumarsäure nicht, deren Lösung nach Einwirkung von Alkalien eine prachtvolle maigrüne Fluoreszenz zeigt. Von der Melilotsäure (o-Hydrokumarsäure) wird das Kumin durch seinen Geruch unterschieden, ausserdem durch den brennenden aber sauren Geschmack, besonders aber durch

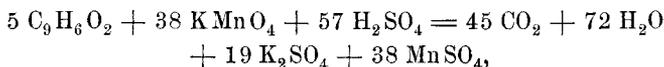
die stark saure Reaktion der Melilotsäure; die Melilotsäure ist nämlich eine starke einbasische Säure.

## II.

### Oxydimetrische quantitative Bestimmung des reinen Kumarins.

Beim Studieren der Einwirkung der verschiedenen Reagenzien auf Kumarin fiel es bald auf, dass das Kumarin relativ sehr grosse Mengen Kaliumpermanganat zu zersetzen imstande ist; und obgleich ich mir über die Schwierigkeiten der analytischen Permanganat-Methoden im klaren war, habe ich mich sofort daran gemacht, den qualitativen und quantitativen Verlauf dieser Reaktion festzustellen. Folgende Versuche wurden demgemäß mit reinem Kahlbaum'schem Kumarin angestellt.

Der Gedanke lag nahe, das Kumarin würde nicht eine so beträchtliche Menge Permanganat verbrauchen, wenn seine Oxydation nicht vollständig (bis zu Kohlensäure und Wasser) verlief. Die vollständige Oxydation des Kumarins soll in schwefelsaurem Medium nach folgender Gleichung verlaufen:



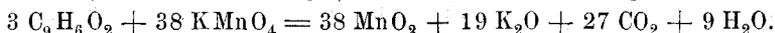
und im Sinne dieser Gleichung würden 730,24 g Kumarin durch 6005,14 g  $\text{KMnO}_4$  zu Kohlensäure und Wasser oxydiert werden, das heisst zur Oxydation von 0,01 g Kumarin würden 26,02 ccm  $\frac{1}{10}$ -normal Permanganat nötig sein.

Das direkte Titrieren des Kumarins in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat ist aber praktisch undurchführbar, 1. weil die Oxydation in der zweiten Hälfte des Titrierens schon sehr langsam vor sich geht, 2. weil die Reaktion zwar durch Erwärmen der Lösung beschleunigt wird, aber nicht in genügendem Maße, so dass sich Kumarin aus der warmen Lösung verflüchtigen kann, 3. weil man nach dem üblichen Ansäuern der Lösung es nicht verhindern kann, dass sich Manganverbindungen verschiedener Zusammensetzung als Niederschlag abscheiden, besonders wenn man mehr als 1 mg Kumarin direkt titriert; ein Niederschlag aber das Resultat bei direktem Titrieren in saurem Medium in jedem Falle unbrauchbar macht, 4. weil es eine bekannte Tatsache ist, dass sich die warmen, sauren Permanganatlösungen unter Freiwerden von Sauerstoff schon von selbst zersetzen.

Wenn man dagegen das Kumarin mit einer bekannten überschüssigen Menge schwefelsaurer Permanganatlösung kocht und den Überschuss dann mit Oxalsäure zurücktitriert, kann sich das Kumarin wegen seiner schweren Oxydierbarkeit in saurem Medium beim Kochen auch in Gegenwart von überschüssigem Permanganat verflüchtigen, das saure, heisse Permanganat aber findet auch hier zur Selbstersetzung genügend Zeit und Gelegenheit, und zwar kann, je nachdem die Schwefelsäure eine grössere oder mindere Konzentration in der Lösung besitzt, die Zersetzung bald in grösserem, bald in kleinerem Umfange stattfinden, so dass auch die auf diese Weise erhaltenen Resultate sehr labil sind und verschiedene Abweichungen von den theoretischen Werten zeigen. Solche Titrierungsversuche, mit verschiedenen Mengen Kumarin angestellt, konnten beweisen, dass sich die Oxydation des Kumarins in der Wahrheit nach obiger Gleichung, das heisst zu Kohlensäure und Wasser abspielt.

Nachdem durch Oxydation in schwefelsaurem Medium kein Erfolg erreicht wurde, musste man zu neutralen und alkalischen Lösungen übergehen. Doch geht die Oxydation weder in völlig neutraler, noch in alkalischer Lösung so vor sich, dass man an ein direktes Titrieren denken könnte. In Natronlauge enthaltender Lösung wird das Kaliumpermanganat übrigens zuerst zu Kaliummanganat reduziert, und erst beim Sieden scheidet sich das Manganperoxydhydrat, beziehungsweise Natriummanganit, ab. In völlig neutraler Lösung aber entsteht auch beim Kochen kein Niederschlag, sondern es wird eine kaffeebraune bis braunschwarze Lösung erhalten (je nachdem unzersetztes Kaliumpermanganat in grösserer oder kleinerer Menge vorhanden ist), welche nach Dammer Kaliummanganit ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ ) in kolloidalem Zustande enthält. Aus dieser Lösung wird dann auf Zusatz von Säure oder Alkali ein dunkelbrauner, fast schwarzer Niederschlag abgeschieden. Allein in sodahaltiger Lösung geht die Oxydation in solcher Weise so rasch vor sich, dass auch ein direktes Titrieren möglich wäre, aber abgesehen von dem eventuellen Kumarinverluste, welchen das auch hier ratsame Erwärmen verursachen kann, ist es nicht im mindesten bequem, gegen Ende der Titration nach einem jedem Tropfen Permanganat abzuwarten, bis sich der Niederschlag so weit zu Boden setzt, dass man die Farbe der überstehenden Lösung beurteilen kann. Aus diesen Gründen ging ich, auf den Vorteil der direkten Titration verzichtend, zu dem Kochen mit überschüssiger Permanganatlösung über.

In neutraler oder alkalischer Lösung verläuft die Oxydation des Kumarins, wie sich bald zeigte, nach folgender Gleichung:



Die Oxydation geht auch hier bis zu Kohlensäure und Wasser, aber mit dem Unterschiede, dass hier 438,144 g Kumarin durch 6005,14 g  $\text{KMnO}_4$  oxydiert werden, das heisst 0,01 g Kumarin verbraucht 43,365 *ccm*  $\frac{1}{10}$ -normal-Permanganatlösung.

Es entspricht hier also einer eben so grossen Menge Kumarin weit mehr Permanganat als in saurem Medium, und um die mit der grösseren Menge Hand in Hand gehende grössere Genauigkeit auszunutzen, wurde die Titration auf solche Weise durchgeführt, dass der in der Flüssigkeit vorhanden gewesene Niederschlag, nach dem Kochen mit überschüssigem Permanganat, durch Asbest abfiltriert, und bloss das überschüssige, unzersetzte Permanganat mit Oxalsäure (jetzt aber schon in schwefelsaurer Lösung) zurücktitriert wurde. Die Resultate sind aber, obwohl sehr nahe dem theoretischen Wert, doch ziemlich unkonstant geblieben, gleichgiltig, ob das Kochen in völlig neutraler, in Natronlauge oder Soda enthaltender Lösung vorgenommen wurde.

Deshalb wurde später das Kochen in neutraler, aber zinksulfathaltiger Lösung vorgenommen, was sich aus mehreren Gründen als vorteilhaft erwiesen hat, namentlich weil 1. die Oxydation genügend rasch von statten geht, so dass kein unzersetztes Kumarin entweichen kann und keine kolloidale Lösung entsteht, sondern sich sofort ein Niederschlag abscheidet, 2. dieser Niederschlag eine solche äussere Form hat, dass die Flüssigkeit durch Asbest sehr leicht filtriert werden kann, 3. es sicher ist, dass sich alles Mangan immer in seiner vierwertigen Form, als Zinkmanganit, abscheidet.

Mit Hilfe des Zinksulfat-Verfahrens wurde es nun möglich, immer völlig konstante Resultate zu erhalten und, obgleich diese Resultate, verglichen mit dem theoretischen Wert, etwas zu klein sind, konnte man doch durch zahlreiche Versuche einen Faktor feststellen, mit dessen Hilfe die unmittelbar erhaltenen Werte auf ihre richtigen Werte gebracht werden können. Diese Methode wurde bloss für die Titration von 0,0005—0,01 g Kumarin ausgearbeitet, teils weil das Verfahren bei grösseren Quantitäten schon weniger bequem ist, teils weil die Methode auch diese kleinen Mengen Kumarin so genau ergibt, dass man konzentriertere Kumarinlösungen ohne jeden Nachteil einfach ver-

dünnen und nur einen aliquoten Teil derselben zur Titration zu verwenden braucht.

Mit Rücksicht auf die Schwierigkeit der Permanganattitrierung habe ich das Verfahren rezeptähnlich ausgearbeitet, wie ich es auch selbst immer eingehalten habe, und zwar in folgender Weise:

a) Bei verdünnteren Kumarin-Lösungen pipettiert man in einen Erlenmeyer-Kolben von 400 *ccm* Inhalt so viel wässrige Kumarin-Lösung, dass die abpipettierte Menge höchstens 0,005 *g* Kumarin enthält. Dazu gibt man 25 *ccm* einer wässrigen Zinksulfat-Lösung, welche 200 *g* von Eisen und organischer Substanz möglichst freies kristallisiertes Zinksulfat im Liter enthält. Dann gibt man noch 25 *ccm*  $\frac{1}{10}$ -normal-Permanganatlösung und so viel von organischer Substanz möglichst freies Wasser zu, dass das Volumen der ganzen Flüssigkeit zirka 150 *ccm* betrage.

b) Bei konzentrierten Kumarin-Lösungen pipettiert man in einen 400 *ccm* fassenden Erlenmeyer-Kolben so viel wässrige Kumarin-Lösung, dass sie 0,005—0,01 *g* Kumarin enthält. Man versetzt die Flüssigkeit mit 50 *ccm* obiger Zinksulfat-Lösung und 50 *ccm*  $\frac{1}{10}$ -normal-Permanganat und ergänzt die Flüssigkeit mit destilliertem Wasser auf etwa 150 *ccm*.

Die weitere Behandlung ist nach a) und b) dieselbe. Der Kolbeninhalt wird auf einer zirka 0,3—0,4 *cm* dicken Asbestplatte aufgekocht und vom beginnenden Sieden an 10 Minuten im Kochen erhalten. Der abgeschiedene Niederschlag wird dann im Gooch-Tiegel durch eine dünne Asbestschicht unter vermindertem Druck abfiltriert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Zum Filtrat gibt man in kleinem Überschuss  $\frac{1}{10}$ -normal-Oxalsäure und 25 *ccm* Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,067 (zirka 2-normal), erwärmt die Lösung nach dem Farbloswerden auf 60—70° und titriert die überschüssige Oxalsäure mit Permanganat zurück. Da aber durch das angewandte Zinksulfat, durch das zur Ergänzung der Lösung und zum Waschen des Niederschlags benutzte Wasser, ja sogar selbst durch das Kochen zusammen einige Zehntelkubikzentimeter Permanganat verbraucht werden, ist es notwendig, nach obigem Schema Blindversuche ohne Kumarin anzustellen, und zwar einen mit 25 *ccm* Zinksulfat + 25 *ccm* Permanganat und einen mit 50 *ccm* Zinksulfat + 50 *ccm* Permanganat (in letzterem Falle verbraucht der Blindversuch stets etwas mehr, aber nicht das doppelte an Permanganat) und die von dem entsprechenden Blindversuche ver-

brauchte Quantität bei den Kumarinbestimmungen von der überhaupt verbrauchten Permanganatmenge abzuziehen. Es ist ratsam, beide Blindversuche jedesmal von neuem anzustellen, so oft man eine neue Zinksulfat-Lösung benutzt; man bereitet deshalb am besten auf einmal immer eine grössere Quantität von dieser Lösung.

Es ist wichtig, dass man zur abgemessenen Kumarin-Lösung zuerst das Zinksulfat und dann das Permanganat zugibt, da sich im entgegengesetzten Falle der entstehende Niederschlag in einer viel schwerer filtrierbaren Form abscheidet. Unter gewöhnlichen Verhältnissen aber geht das Filtrieren des Niederschlags in Gooch-Tiegeln rasch von statten und kann mit sehr geringem Druckunterschied (es genügt schon 0,2 Atmosphäre) zu Ende geführt werden. Das hat seinen Grund auch darin, dass der Niederschlag selbst von einer sehr dünnen Asbestschicht vollständig zurückgehalten wird. Man benutzt zweckmäßig einen sehr fein verteilten Merck'schen, direkt zum Filtrieren durch Gooch-Tiegel dienenden Asbest.

Es hat sich auch als notwendig erwiesen, die Flüssigkeit auf einer Asbestplatte zu kochen. Beim Kochen auf einem einfachen Drahtnetz erhebt sich nämlich sehr heisse Luft zwischen den Maschen des Netzes, welche dann die über dem Flüssigkeitsniveau stehenden Teile des Kolbens auf sehr hohe Temperaturen erwärmt, so dass die während des Siedens dorthin geratenen Permanganat-Teilchen unbedingt zersetzt werden; meine Versuche begannen erst dann, ganz konstante Resultate zu liefern, als das Kochen auf einer Asbestplatte ausgeführt wurde.

Wenn die Lösung nach dem Abfiltrieren des beim Kochen abgeschiedenen Niederschlages noch warm ist, ist es nicht ratsam, mit Schwefelsäure anzusäuern, da sich bekanntlich die warmen, sauren Permanganatlösungen zersetzen. Entweder kühlt man also die Lösung ab und gibt erst dann die 25 *ccm* Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,067 zu oder man zersetzt die warme Lösung zuerst mit Oxalsäure in geringem Überschusse und säuert dann sofort an. Man kann mit einiger Praxis aus der Farbenintensität der filtrierten Lösung ungefähr bestimmen, wie viel Oxalsäure nötig ist, dass sie nicht in zu grossem Überschusse zugegen sei, was übrigens nur das Zurücktitrieren langwieriger macht, sonst aber keinen Nachteil hat.

Beim Ausarbeiten der Methode ging ich von einer wässerigen Kumarin-Lösung bekannter Konzentration aus. Dadurch wurden die ununterbrochenen Wägungen vermieden, welche bei solchen winzigen

Mengen — wo ein Wägungsfehler von 0,0001 *g* schon einen Fehler von 0,43 *ccm* Permanganat verursacht — keineswegs genauer sind als das Arbeiten mit geprüften Pipetten. Das gilt ja aber in diesem Falle um so mehr, als dann, wenn man jedesmal festes Kumarin, das sich bekanntlich in kaltem Wasser sehr schwer löst, abwägt, aus weiter nicht erörterten Gründen recht grobe Fehler entstehen können. Beim Lösen des Kumarins im Grossen wurden alle diese Fehler mit grösster Sorgfalt vermieden. Das Lösen wurde in geprüften Literkolben vorgenommen, ebenso waren auch sämtliche benutzten Pipetten und Büretten geprüft.

Eine solche Versuchsserie erläutert folgende Tabelle:

Abgewogene Kumarinmenge <i>g</i>	Wirklich verbrauchte $\frac{1}{10}$ -normal-Permanganatlösung <i>ccm</i>	Berechnete Menge <i>ccm</i>	Abweichung vom Berechneten <i>ccm</i>	Abweichung nach Abzug des Blindversuches <i>ccm</i>
--	---	-----------------------------------	--	--

Blindversuch mit 25 *ccm* Zn SO<sub>4</sub> + 25 *ccm* K Mn O<sub>4</sub> verbraucht  
0,15 *ccm*  $\frac{n}{10}$  K Mn O<sub>4</sub>.

0,0005	2,24	2,17	+ 0,07	— 0,08
0,001	4,29	4,34	— 0,05	— 0,20
0,0015	6,33	6,50	— 0,17	— 0,32
0,002	8,40	8,67	— 0,27	— 0,42
0,0025	10,48	10,84	— 0,36	— 0,51
0,003	12,57	13,01	— 0,44	— 0,59
0,0035	14,61	15,18	— 0,57	— 0,72
0,004	16,69	17,35	— 0,66	— 0,81
0,0045	18,79	19,51	— 0,72	— 0,87
0,005	20,84	21,68	— 0,84	— 0,99

Blindversuch mit 50 *ccm* Zn SO<sub>4</sub> + 50 *ccm* K Mn O<sub>4</sub> verbraucht  
0,21 *ccm*  $\frac{n}{10}$  K Mn O<sub>4</sub>.

0,0055	22,96	23,85	— 0,89	— 1,10
0,006	24,99	26,02	— 1,03	— 1,24
0,0065	27,08	28,19	— 1,11	— 1,32
0,007	29,17	30,36	— 1,19	— 1,40
0,0075	31,24	32,52	— 1,28	— 1,49
0,008	33,28	34,69	— 1,41	— 1,62
0,0085	35,35	36,86	— 1,51	— 1,72
0,009	37,41	39,03	— 1,62	— 1,83
0,0095	39,53	41,20	— 1,67	— 1,88
0,01	41,57	43,36	— 1,79	— 2,00

Aus den angeführten Versuchen geht ganz klar hervor, dass je 0,0005 g Kumarin rund um 0,1 *ccm* weniger  $\frac{1}{10}$ -normal Permanganat verbrauchen, als berechnet, entsprechend 95,39 % des theoretischen Wertes, dies ist eben so viel, als wenn das zu den Versuchen verwendete Kahlbaum'sche Kumarin bloss 95,39 % reines Kumarin enthalten würde, das übrige aber Wasser oder sonstige nicht oxydierbare Substanz wäre.

Dass aber das Kumarin keine erheblichen Mengen Wasser enthält, wird aus dem Umstande klar, dass 2,5 g fein gepulvertes Kumarin im Exsikkator über Schwefelsäure in 15  $\frac{1}{2}$  Stunden bloss 0,04 %, nach weiteren 5 Stunden noch 0,008 %, zusammen 0,048 % an Gewicht verloren hatten; es sind jedoch darin auch schon organische Stoffe enthalten, da die anfangs ganz klare Schwefelsäure am Ende des Trocknens schon schwach bräunlich wurde. Man könnte aber behaupten, dass das Kumarin trotz seiner feinen Verteilung seine Feuchtigkeit über Schwefelsäure nicht abgibt. Um dies zu entscheiden, wurde ein anderer Teil Kumarin ohne Abwägung in einem Trockenschrank mit Wasserdampfzirkulation 2 Stunden lang getrocknet, wobei das Kumarin (schon bei 69°) geschmolzen war und seine Feuchtigkeit desto leichter verlieren konnte. Der Permanganatverbrauch der im Exsikkator erkalteten Substanz blieb aber derselbe, wie vor dem Trocknen.

Es war nun noch nötig, sich zu überzeugen, ob nicht etwa sonstige Stoffe das Kumarin verunreinigen. Eine recht beträchtliche Menge Kumarin wurde deshalb aus reinem Äther (ohne Rücksicht auf die Ausbeute) zweimal umkristallisiert, und die fein ausgeschiedenen Kristalle wurden im Exsikkator unter vermindertem Druck über Schwefelsäure getrocknet. Doch zeigte auch die so behandelte Substanz im Permanganatverbrauch keinen Unterschied. Auch die Richtigkeit des Schmelzpunktes schliesst es übrigens aus, dass diese Substanz 5 % Verunreinigungen enthalte, was nämlich der Abweichung des Permanganatverbrauches vom Berechneten entsprechen würde. Ein von einer ganz anderen Firma eingekauftes Kumarinpräparat zeigte indessen vollständig dieselben Resultate wie das Kahlbaum'sche.

Nachdem solchermassen das Kumarin nicht an der Sache schuldig sein kann, musste man sich noch überzeugen, ob nicht die zur Einstellung verwendete Kahlbaum'sche Oxalsäure pro analysi den Permanganat-Titer zu niedrig ergibt. Deshalb wurden parallele Titerbestimmungen mit der vorerwähnten Kahlbaum'schen, dann mit

Merck'scher Oxalsäure pro analysi, dann mit Merck'schem Ferroammoniumsulfat pro analysi und ausserdem mit einem solchen Natriumoxalat angestellt, welches mit grösster Sorgfalt aus reinster Merck'scher Oxalsäure und Natriumkarbonat pro analysi dargestellt, zweimal aus Wasser umkristallisiert und einmal durch Alkohol ausgeschieden, dann bei  $230^{\circ}$  getrocknet wurde. Die Mittelwerte der durchgeführten Bestimmungen ergeben dem fraglichen Permanganat folgende Faktoren:

Kahlbaum'sche Oxalsäure . . . . .	1,0074
Merck'sche Oxalsäure . . . . .	1,0081
Natriumoxalat . . . . .	1,0077
Merck'sches Ferroammoniumsulfat . . . . .	1,0057

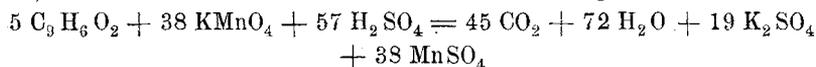
Daraus ist ersichtlich, dass das vom Merck'schen Ferroammoniumsulfat gelieferte Resultat von dem der 3 anderen in der dritten Dezimale um zirka 2 Einheiten abweicht; das Natriumoxalat aber und die zwei Oxalsäuren gaben gut übereinstimmende Resultate, und wenn man das Natriumoxalat (welches nach den meisten Autoritäten das beste Mittel für Permanganateinstellungen ist) für richtig erklärt, so gibt die Kahlbaum'sche Oxalsäure, welche immer zu den Titereinstellungen angewandt wurde, bei 100 *ccm* Permanganat bloss um 0,03 *ccm* niedrigere Werte, als der Theorie entspricht, es macht also dieser Fehler bei einer 0,01 *g* Kumarin entsprechenden Menge Permanganat bloss 0,013 *ccm* aus, wogegen doch die wirkliche Abweichung vom Theoretischen bei 0,01 *g* Kumarin schon 2,0 *ccm* ausmacht.

Aus alledem geht also hervor, dass das im Vorigen besprochene Kumarinbestimmungsverfahren nur 95,39 % des gesamten Kumarins ergibt, und so muss man noch die direkt erhaltenen Resultate mit 100 multiplizieren und dann mit 95,39 dividieren, um völlig richtige Werte zu bekommen. Oder einfacher, man multipliziert die direkt erhaltenen Resultate mit dem Faktor 1,04835.

Bei dem oben angeführten Verfahren, wenn man nämlich den Zinkmanganat-Niederschlag, welcher infolge der Oxydation von Kumarin durch Permanganat in neutraler Lösung und bei Anwesenheit von Zinksulfat abgeschieden ist, abfiltriert, und bloss das in der Lösung befindliche unzersetzte Permanganat zurückeritriert, entsprechen theoretisch 43,365 *ccm*  $\frac{1}{10}$ -normaler Permanganatlösung einem Zentigramm Kumarin. Eben darum schlage ich das Abfiltrieren des Niederschlages vor, um

auch relativ sehr geringe Kumarinmengen, infolge der grossen Menge der verbrauchten Permanganatlösung, genau bestimmen zu können.

Wenn man aber den Zinkmanganat-Niederschlag nicht abfiltriert, sondern die nach dem Kochen angesäuerte Flüssigkeit mit so viel  $\frac{n}{10}$ -Oxalsäure versetzt, dass sich auch dieser Niederschlag auflöst, so wird natürlich um so viel mehr Oxalsäure, beziehungsweise zum Schluss um so viel weniger Permanganat verbraucht, als Oxalsäure zum Auflösen des infolge der Kumarinoxydation abgeschiedenen Zinkmanganatniederschlages nötig war; diese Oxalsäuremenge entspricht aber jenem Unterschiede, welcher zwischen der zur Kumarinoxydation in neutraler und in saurer Lösung nötigen Menge an  $\frac{n}{10}$ -Permanganat vorhanden ist, in diesem Falle werden also nach der Gleichung



zur Oxydation von 0,01 g Kumarin als Endergebnis nur 26,02 ccm  $\frac{1}{10}$ -normal Permanganat verbraucht.

Ein in solchem Sinne ausgearbeitetes Verfahren ist einfacher als das erstere, weil das Filtrieren fortfällt; es ist aber weniger genau, da bei demselben bloss 26,02 ccm Permanganat 0,01 g Kumarin entsprechen.

Die Ausführung des Verfahrens geschieht auf dieselbe Weise, wie beim Filtrierverfahren, doch wird die Flüssigkeit hier nach Beendigung des Kochens sofort abgekühlt, angesäuert, mit überschüssiger Oxalsäure versetzt, und der Oxalsäureüberschuss nach völligem Verschwinden des Niederschlages bei 60—70° mit Permanganat zurücktitriert. Ebenso verfährt man auch beim Blindversuche. Auch diese Methode wurde mit Mengen von 0,0005 bis 0,01 g ausgearbeitet, und folgende Tabelle zeigt eine Versuchsreihe.

Abgewogene Kumarin- menge <i>g</i>	Wirklich ver- brauchte	Berechnete Menge	Abweichung vom Berechneten <i>ccm</i>	Abweichung nach Abzug des Blind- versuches <i>ccm</i>
	$\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung; <i>ccm</i>	<i>ccm</i>		

Blindversuch mit 25 ccm  $\text{ZnSO}_4 + 25 \text{ccm KMnO}_4$  verbraucht 0,15 ccm  $\frac{n}{10}$ -KMnO<sub>4</sub>

0,001	2,71	2,60	+ 0,11	— 0,04
0,002	5,28	5,20	+ 0,08	— 0,07
0,003	7,85	7,81	+ 0,04	— 0,11
0,004	10,39	10,41	— 0,02	— 0,17
0,005	12,94	13,01	— 0,07	— 0,22

Abgewogene Kumarin- menge	Wirklich ver- brauchte	Berechnete Menge	Abweichung vom Berechneten	Abweichung nach Abzug des Blind- versuches
<i>g</i>	$\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung <i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>
Blindversuch mit 50 <i>ccm</i> Zn SO <sub>4</sub> + 50 <i>ccm</i> KMn O <sub>4</sub> verbraucht 0,20 <i>ccm</i> $\frac{n}{10}$ -KMn O <sub>4</sub>				
0,006	15,56	15,61	— 0,05	— <b>0,25</b>
0,007	18,14	18,21	— 0,07	— <b>0,27</b>
0,008	20,72	20,82	— 0,10	— <b>0,30</b>
0,009	23,24	23,42	— 0,18	— <b>0,38</b>
0,01	25,81	26,02	— 0,21	— <b>0,41</b>

Es ist aus diesen Versuchen ersichtlich, dass der wirkliche Permanganatverbrauch auch bei diesem Verfahren den theoretischen Werten nachsteht, obgleich er dem theoretischen Wert näher kommt als beim Filtrierverfahren. Und zwar verbraucht hier ein jedes Milligramm Kumarin um 0,04 *ccm* weniger  $\frac{1}{10}$ -normal-Permanganatlösung, als es notwendig wäre, das heisst 98,46  $\frac{0}{10}$  des berechneten Wertes. Hier müssen also die direkt erhaltenen Resultate, wenn man sie auf ihre wahren Werte bringen will, mit dem Faktor 1,01562 multipliziert werden.

Die weiterhin ausgeführten Titrationsen wurden aber ohne Ausnahme nach dem Filtrierverfahren vorgenommen.

### III.

#### Quantitative Abscheidung des Kumarins aus der Melilotus.

Als das einfachste Verfahren, um das Melilotus-Kumarin vollständig und in reinem Zustande aus der Pflanze zu isolieren, hat sich die Destillation erwiesen.

Das Kumarin, als eine auch unter gewöhnlichem Drucke unzersetzt siedende Verbindung, kann nämlich mit Wasserdämpfen überdestilliert werden; da solche Verbindungen aber um so leichter, beziehungsweise rascher mit Wasserdämpfen übergehen, je weniger sie in Wasser löslich sind, konnte man erwarten, dass das Kumarin, welches sich auch in heissem Wasser in einem unbedeutlichen Maße löst, auf diese Weise quantitativ isolierbar ist. Ob das wirklich so ist oder nicht, musste zuerst mit reinem Kumarin ausprobiert werden.

Zu diesem Zwecke wurde 0,01 g Kumarin mit zirka 100 *ccm* Wasser in einen mit doppelt durchbohrtem Kork versehenen Kolben gegeben und schwach erhitzt. Durch die eine Bohrung wurde mittels eines Glasrohrs ein beständiger Wasserdampfstrom unter das Flüssigkeitsniveau geführt. Die Wasserdämpfe konnten, mit Kumarindampf gemischt, durch die andere Bohrung in einen Kühler entweichen, wo sie sich zu einer kristallklaren, sehr verdünnten wässerigen Kumarinlösung kondensierten und in einem unter dem Kühler stehenden Messkolben aufgefangen wurden. Die Destillation wurde bei den ersten Versuchen so lange fortgesetzt, bis in dem Messkolben 500 *ccm* Flüssigkeit erhalten waren, was ungefähr anderthalb Stunden in Anspruch nahm. Der Messkolben wurde dann bis zur Marke aufgefüllt, der Inhalt umgeschüttelt, und das Kumarin in einem aliquoten Teile des Destillates titrimetrisch bestimmt. Nach dem Durchschnittsresultat mehrerer solcher Destillationen gingen aber bloss 68—70 % des angewandten Kumarins in das Destillat von 500 *ccm* über, während 30—32 % im Destillierkolben zurückblieben, was auch durch die titrimetrische Bestimmung des im Kolben gebliebenen Teiles nachgewiesen wurde.

In weiteren Versuchen wurden also nach dem gleichen Verfahren 1000 *ccm* (in ungefähr 2 1/2 Stunden) überdestilliert, und es gingen bei diesen Versuchen konstant zirka 90 % des Kumarins über. 90 % Kumarin in 1000 *ccm* Destillat wurden auch bei solchen Versuchen erhalten, welche nicht mit 0,01 g, sondern mit 0,1 g Kumarin vorgenommen wurden, ein klarer Beweis dafür, dass die Hauptmenge des Kumarins schon anfangs überdestilliert. Die Destillation des Kumarins im Dampfstrom beginnt erst dann langsamer zu werden, wenn der partielle Druck des Kumarindampfes infolge der sehr kleinen Menge desselben schon sehr gering ist. Die Destillation im Wasserdampfstrom hat sich daher für quantitative Zwecke als unbrauchbar erwiesen.

Die Methode musste so verändert werden, dass einerseits die Destillation bei höherer Temperatur als 100° vorgenommen werden konnte, andererseits die Wasserlöslichkeit des Kumarins verringert wurde. Man kann beide Ziele einfach und vollständig erreichen, wenn man zu dem das Kumarin enthaltenden Wasser trockenes Chlorkalzium zufügt. Das Chlorkalzium ist hierfür deswegen sehr geeignet, weil es in Wasser in sehr grossem Maße löslich ist und das Kumarin nicht angreift. Wenn man in 100 Teilen Wasser 10 Teile trockenes Chlorkalzium löst, so ist der Siedepunkt der Lösung 101°; wenn man aber

in 100 Teilen Wasser 325 Teile Chlorkalzium löst, so ist der Siedepunkt  $179,5^{\circ}$ . Mehr Chlorkalzium kann man nicht lösen, da die ganze Masse bei  $180^{\circ}$  erstarrt.

Wenn man nun in dem das Kumarin enthaltenden Wasser Chlorkalzium löst, und die Flüssigkeit zu destillieren beginnt, so wird die Konzentration des Chlorkalziums und mit ihr die Siede-Temperatur steigen, die Löslichkeit des Kumarins aber abnehmen, und zwar in dem Maße, als Wasser aus der betreffenden Lösung überdestilliert. Dazu kommt noch gegen Ende der Destillation, wenn die dicke Masse im Destillierkolben schon nahezu  $180^{\circ}$  hat, dass die aus dem Destillierrohr zeitweise herabfallenden Flüssigkeitstropfen mit lautem Knistern jedesmal eine plötzliche Dampfentwicklung verursachen, welche das Übergehen der letzteren Kumarinspuren sehr energisch unterstützt.

Bei meinen Versuchen habe ich eine solche Lösung benutzt, welche aus 1 *kg* trockenem Chlorkalzium und 3 *l* Wasser bestand. Von dieser Lösung nimmt man 300 *ccm* zu je einer Destillation. Der Destillierkolben hat einen Inhalt von 500 *ccm* und ist ein gewöhnlicher Kochkolben mit flachem Boden. Dieser Kolben wird mit dem senkrecht stehenden Schlangenkühler durch ein 70 *cm* langes, zweimal gebogenes Destillierrohr verbunden. Die Dichtungen dieses Rohres in der Mündung des Kolbens und Kühlers werden durch vollkommen ausgekochte Korkstopfen hergestellt. Das Destillat wird in einem Messkolben von 500 *ccm* Inhalt aufgefangen.

Der Anfangssiedepunkt der obenerwähnten Chlorkalzium-Lösung ist ungefähr  $106^{\circ}$ , und die Destillation wird fast bis zum vollständigen Erstarren, bis zirka  $179^{\circ}$  fortgesetzt, so dass dann höchstens 30—32 *ccm* Wasser im Destillierkolben bleiben können; das übrige geht mit dem gesamten Kumarin in das Destillat über, wie das zahlreiche Versuche bewiesen haben. Die Erhitzung soll so stark sein, dass zur Beendigung einer Destillation ungefähr 1— $1\frac{1}{4}$  Stunde gebraucht werden.

Bei den mit reinem Kumarin auf diese Weise angestellten Destillationen habe ich im weiteren Laufe der Versuche nach zwei verschiedenen Methoden gearbeitet. Bei einer Gruppe der Destillationen wurde das Destillat auf 500 *ccm* aufgefüllt und im aliquoten Teile das Kumarin durch Titrieren bestimmt. Bei anderen Versuchen dagegen wurde das Destillat direkt in einem Schütteltrichter von 1 *l* Inhalt aufgefangen und einmal mit 100, einmal mit 50 und zweimal mit 30 bis 40 *ccm* Äther ausgeschüttelt. Nach Verdunstung des Äthers wurde die

Substanz im Exsikkator über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Drucke und Zimmertemperatur über Nacht bis zu konstantem Gewicht getrocknet und gewogen. Der Äther wurde, damit keine Kumarinverluste durch Erwärmen entstehen konnten, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Da dies aber bei solchen grossen Mengen von selbst sehr langsam von statten gehen würde, habe ich einen praktischen Kunstgriff angewendet, von dem ich schon seit längerem Kenntnis hatte. Der Ätherdampf kann nämlich, da er schwerer als die Luft ist, einfach abgehebert werden. Zu diesem Zwecke wurde über die den Äther enthaltende Kristallisierschale ein entsprechend grosser, weithalsiger, sogenannter Pulvertrichter angebracht, welcher sich in einen Heber mit recht weitem Lumen fortsetzte. (Man konnte die Erfahrung machen, dass das Kaliber der Heberöhre einen grossen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Verdunstung ausübt.) Wenn der Heber einmal in Tätigkeit gesetzt wurde, dauerte das Entweichen des Ätherdampfes fort, bis die ganze Menge verdunstet war. Unterdessen sinkt die Temperatur des Äthers natürlich sehr, und wenn man ihn durch zeitweise Erwärmung wieder auf Zimmertemperatur bringt, so kann man in einer Stunde 200—220 *cem* Äther bequem verdunsten, ohne dass man einen Kumarinverlust befürchten müsste.

Zu den unter Benutzung von Chlorkalzium mit reinem Kumarin angestellten Versuchen wurde immer je 0,1 *g* Kumarin angewendet. Davon destillierten folgende Mengen über:

nach volumetrischen Bestimmungen	. 99,33
	99,13
	98,80
	99,26
im Durchschnitt	. $99,13 \frac{0}{10}$ ,
nach gravimetrischen Bestimmungen	. 98,8
	99,1
	98,7
im Durchschnitt	. $98,87 \frac{0}{10}$ .

Der Schmelzpunkt des aus den gravimetrischen Bestimmungen zurückerhaltenen Kumarins ist ganz richtig.

Es ist daraus zu ersehen, dass die Chorkalzium-Destillation vollkommen geeignet ist, das in der Melilotus vorhandene Kumarin in einem der Praxis entsprechenden Maße in das Destillat über zu treiben. Wenn

man nämlich annimmt, dass die lufttrockene Melilotus 1%<sup>0</sup> Kumarin enthält, so befindet sich in 10 g derselben rund 0,1 g. Wenn nun die Chlorkalzium-Destillation von diesen 0,1 g nur 99%<sup>0</sup>, das heisst 0,099 g gewinnen lässt. ist der Verlust bei dieser Art der Kumarinbestimmung in der Melilotus im ganzen nur ein Hundertstelprozent. Wer weiss, wie labil im allgemeinen die quantitativen analytischen Methoden der organischen Chemie sind, wird diesen kleinen Fehler, der der Methode anhaftet, übersehen.

Zur Isolierung des Kumarins aus der Melilotus verwendet man den ätherischen Extrakt der letzteren. Dadurch wird die Zahl derjenigen organischen Stoffe, welche ausser dem Kumarin ins Destillat gelangen könnten und so einen höheren Kumaringehalt vortäuschen würden, ausserordentlich verringert.

Es gehen übrigens im Anfange der Destillation anscheinend keinerlei fremde Stoffe über, das Destillat des dunkelgrünen ätherischen Extractes ist klar und farblos. Gegen Ende der Destillation geht aber eine wachsartige gelbliche Substanz, wahrscheinlich irgendwelcher Chlorophyllbestandteil, über, welcher dann im Kühler erstarrt und auch ins Destillat hineinkommt, so dass es in jedem Falle notwendig erscheint, nach Melilotus-Destillationen (mit Chlorkalzium) das Destillat zu filtrieren. Das Filtrat erscheint wieder völlig klar und farblos, doch sind die nach Ausschütteln des filtrierten Destillates mit Äther und Verdunsten des letzteren erhaltenen Kristalle hie und da gelblich, was schon dafür zeugt, dass sich ein Teil jener wachsartigen Substanz im Destillat aufgelöst hat.

Nachdem die ausgeätherte Substanz mehrerer Destillationen vereinigt wurde, habe ich den Schmelzpunkt derselben bestimmt, welchen ich zu 67—67,5<sup>0</sup> fand, während das eine Kumarin bei Parallelbestimmungen bei 68,5—69<sup>0</sup> schmolz. Dieser Unterschied von 1—2<sup>0</sup> zeigt, dass das überdestillierte Kumarin zwar nicht sehr, doch immerhin verunreinigt ist. Das ist der zweite Fehler des Verfahrens, der aber zum Glück eben in entgegengesetzter Weise die Resultate beeinflusst, als der obenerwähnte.

Bloss um einige Anhaltspunkte dafür zu haben, wie viel die mit dem Kumarin überdestillierte Verunreinigung ausmachen kann, welche hauptsächlich aus Chlorophyllbestandteilen besteht, wurde der Permanganatverbrauch der aus dem ätherischen Extracte von 10 g chlorophyllreichen lufttrockenen Hollunderblättern durch das Chlorkalzium-Verfahren über-

destilliertem organischem Stoffe bestimmt. Derselbe entspricht, in Prozenten Kumarin ausgedrückt, nach der einen Destillation 0,06  $\frac{0}{10}$ , nach der anderen 0,058  $\frac{0}{10}$ .

Endlich muss man sich des dritten Fehlers erinnern, dessen Ursache aber in den gegebenen Verhältnissen verborgen ist. Das Mahlprodukt der Melilotus kann nämlich nur in lufttrockenem Zustande extrahiert werden, da während des Trocknens bei höherer Temperatur auch das Kumarin in grösserer Menge entweichen könnte. Der Feuchtigkeitsgehalt der lufttrockenen Substanz kann sich aber verändern, was die Resultate bis zu einem gewissen Grade labil machen kann.

Die Ausführung der ganzen Kumarinbestimmung ist folgende:

10 g lufttrockenes Melilotus-Mahlprodukt werden mit einem nicht unbedingt wasserfreien Äther extrahiert, und die Extraktion wird unterbrochen, wenn der Extraktionskolben nur noch wenig Äther enthält. Das Extrakt wird dann mittels Äthers in einen 500 *ccm* fassenden Kolben quantitativ übergespült, die geringe Menge Äther verdunstet und der im Kolben gebliebene Ätherdampf vollständig ausgeblasen. Dann misst man 300 *ccm* Chlorkalzium-Lösung in den Kolben (ihre Darstellung siehe oben), setzt einige Stücke Bimsstein zu, um das Stossen zu vermeiden, und destilliert so lange, bis das Knistern der zurückfallenden Flüssigkeitströpfchen, das teilweise Ausscheiden des Chlorkalziums und die Umwandlung des ganzen Kolbeninhaltes zu Blasen, auf das Ende der Destillation aufmerksam macht. Die Flamme wird so eingestellt, dass dies nach ungefähr 1—1 $\frac{1}{4}$  Stunden eintritt. Dann wird der Halbliterkolben, in dem das Destillat aufgefangen wurde, bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt, ein Teil abfiltriert, und ein aliquoter Teil des Filtrates titriert. Das direkt erhaltene Resultat wird mit dem entsprechenden Faktor multipliziert und so auf seinen wahren Wert gebracht.

Die geschilderte gravimetrische Methode mittels Ätherausschüttelung, die viel ermüdender, langwieriger und teurer ist als die Titration, habe ich bloss zur Kontrolle angewendet und in zahlreichen Versuchen gefunden, dass sie beim Kumaringehalt konsequent um 2—3 Hundertstelprozent niedrigere Werte ergibt als das Titrieren.

Den Kumaringehalt des Versuchsmaterials habe ich nach der geschilderten Methode zu 0,880, 0,877, 0,893, 0,875, 0,906, 0,888, im Durchschnitt zu 0,89  $\frac{0}{10}$  gefunden.

Um festzustellen, wie viel Substanz aus dem schon einmal der Chlorkalzium-Destillation unterworfenen Melilotus-Extrakt durch erneuerte Destillation übergehen würde, habe ich zahlreiche Versuche angestellt. Zu diesem Zwecke wurden zu der erstarrten Masse 200 *ccm* destilliertes Wasser gegeben und wieder bis zum Erstarren destilliert. Die Mengen der bei dieser Gelegenheit übergegangenen Stoffe ergeben nach gravimetrischen wie nach titrimetrischen Bestimmungen  $0,025 - 0,03\%$ , und wie an den bei den gravimetrischen Bestimmungen erhaltenen Substanzen zu sehen war, enthielten diese schon sehr viel Verunreinigungen.

Nun will ich meine Methode der Kumarinbestimmungen auf die verschiedenen Melilotus-Arten und Individuen anwenden und dann das Verhalten des Kumarins während der Entwicklung der Pflanze und auch eventuell das Werden und Vergehen anderer Kumarsäure-Verbindungen in den verschiedenen Arten oder während verschiedener Entwicklungsperioden studieren.

---

### Jahresbericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1913.

Seit dem Jahresbericht für 1912 ist eine Anzahl von wichtigen Abhandlungen über die Atomgewichte erschienen. Auch liegen einige frühere Arbeiten vor, welche zu spät anlangten, um damals erwähnt zu werden. Folgendermaßen können diese Arbeiten zusammengefasst werden:

**Stickstoff.** Wourtz<sup>1)</sup> hat das Verhältnis zwischen Stickstoff und Sauerstoff durch die Oxydation von Stickoxyd zu Stickstoffperoxyd neu bestimmt. Fünf übereinstimmende Messungen ergeben im Mittel:  $N = 14,0068$ .

**Kalium und Chlor.** Staehler und Meyer<sup>2)</sup> haben sorgfältige Analysen von Kaliumchlorat gemacht, wobei sie besondere Vorsichtsmaßregeln gegen die Verunreinigung durch das Chlorid anwendeten. Ihre Schlussreihen ergeben im Mittel  $KCl = 74,5551$ , woraus  $K = 39,097$  und  $Cl = 35,458$  folgt. Bezüglich der Diskussion ihrer Ergebnisse ist auch Guye<sup>3)</sup> nachzusehen, welcher schliesst, dass die oben erwähnte

---

<sup>1)</sup> Comptes rendus **154**, 115 (1912).

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. anorgan. Chemie **71**, 378 (1912); diese Zeitschrift **51**, 403.

<sup>3)</sup> Journ. Chim. Phys. **10**, 145 (1912).