

Beitrag zur Bestimmung des Nikotins und Pyridins nebeneinander

Autor(en): **Gisiger, L. / Wahlen, F.T.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **24 (1933)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983819>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Permanganatverfahren kann in manchen Fällen auch brauchbare Werte liefern, doch ist infolge der grossen Selbstreduktion mancher Fruchtsäfte gegenüber Permanganat stets die Gefahr vorhanden, dass die Werte zu hoch ausfallen.

Im Anschluss daran wurden noch einige Blindversuche mit selbsthergestellten *Frucht-Sirupen* nach der Sublimatmethode angestellt, um festzustellen, ob hier vielleicht mit grösseren Mengen Zersetzungsameisensäure zu rechnen war. Ein Kirschensirup (aus 1 Teil Saft + 2 Teilen Rohrzucker bereitet) ergab 0,6 mg Ameisensäure in 10 g Sirup, während ein reiner Zuckersirup (1 Teil Wasser + 2 Teile Rohrzucker) 0,3 mg lieferte. Das sind Mengen, die praktisch kaum störend in Betracht fallen. Das Sublimatverfahren in der oben angegebenen Form kann also auch bei Fruchtsirupen ohne Bedenken angewandt werden¹⁵⁾.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Methode von *Hanak* u. *Kürschner* zur permanganometrischen Bestimmung der Ameisensäure in Fruchtsäften (mit titrimetrischer Ermittlung des Permanganatüberschusses) nachgeprüft und gefunden, dass sie wohl zu orientierenden Bestimmungen verwendbar, in der Regel jedoch zu wenig zuverlässig ist; dagegen hat sich die von den genannten Autoren angegebene Art der Isolierung der Ameisensäure aus dem Fruchtsaft als sehr vorteilhaft erwiesen.

2. Es wurde in Anlehnung an die von *Fincke*, *Auerbach* u. *Zeglin*, *Wohack* sowie *Hanak* u. *Kürschner* gegebenen Arbeitsvorschriften eine relativ einfache Methode zur gravimetrischen Bestimmung der Ameisensäure in Fruchtsäften ausgearbeitet, die praktisch befriedigende Ergebnisse lieferte.

Beitrag zur Bestimmung des Nikotins und Pyridins nebeneinander.

Von Dr. L. GISIGER.

(Mitteilung aus der Eidg. landw. Versuchsanstalt Oerlikon,
Vorstand Dr. F. T. Wahlen).

A. Einleitung.

Das bekannte Alkaloid der Tabakpflanze, das Nikotin, besitzt wegen seiner starken Giftwirkung auf tierische Schädlinge einen hohen Wert als Pflanzenschutzmittel; das Pyridin dagegen, das gewöhnlich als Rohpyridin (Pyridinbasen) verwendet wird, ist als Pflanzenschutzmittel von geringerem Wert. Dennoch wird es häufig mit andern Schädlingsgiften,

¹⁵⁾ Dagegen ist das Permanganatverfahren in diesem Fall nur mit grosser Vorsicht anzuwenden, wie *v. Szelenyi* in einer vor kurzem erschienenen Arbeit (Z. U. L., **63**, 534 [1932]) gezeigt hat.

vor allem mit Nikotin gemischt, um deren bzw. seine Wirkung zu unterstützen. Daher ist es erwünscht, Nikotin und Pyridin nebeneinander bestimmen zu können.

Im folgenden werden einige Beobachtungen mitgeteilt, die bei der Analyse einer seifenhaltigen Nikotin-Pyridinemulsion gesammelt wurden.

B. Die Destillationsmethode.

F. Mach und *F. Sindlinger* haben auf Grund einer eingehenden Studie¹⁾ mit reinen Lösungen für die Trennung der beiden Basen Nikotin und Pyridin, fassend auf der leichtern Flüchtigkeit des Pyridins gegen Nikotin²⁾ im Wasserdampfstrom, folgende Methode vorgeschlagen: 5 bis 10 g des Präparates werden mit etwa 30 cm³ Wasser und 10 cm³ Eisessig versetzt und in einem 500 cm³ fassenden Rundkolben, der für die Wasserdampfdestillation eingerichtet ist, destilliert. Dabei geht das Pyridin in das Destillat über, während das Nikotin, sofern der Destillierrückstand genügend essigsauer ist, im Kolben zurückbleibt.

Bekanntlich ist aber die Essigsäure im Wasserdampf flüchtig; so fanden wir bei der Destillation von 10 cm³ Eisessig in 50 cm³ Wasser bei einer Destillationsgeschwindigkeit von 400 cm³ in einer halben Stunde folgende Flüchtigkeit: Tab. 1, Fig. 1.

Tragen wir in einem Koordinatensystem auf der Abszissenachse die Anzahl cm³ Destillat und auf der zugehörigen Ordinatenachse die im Kolben noch vorhandene Essigsäure in Millimol auf, so erhalten wir die folgende anschauliche Figur 1. Dieser Flüchtigkeit der Essigsäure entsprechend muss bei der Pyridindestillation die in das Destillat übergehende Essigsäure durch langsames Zutropfen aus einem Tropftrichter ersetzt werden und zwar für je 150 cm³ Destillat, nach den ersten 150 cm³ beginnend, 2—3 cm³ Eisessig.

Versuch. Das zur Untersuchung eingesandte Präparat trug folgende Gehalts-Deklaration:

Nikotin 5%;
 Pyridinbasen 12%;
 alkoholische Seifenlösung 60%;

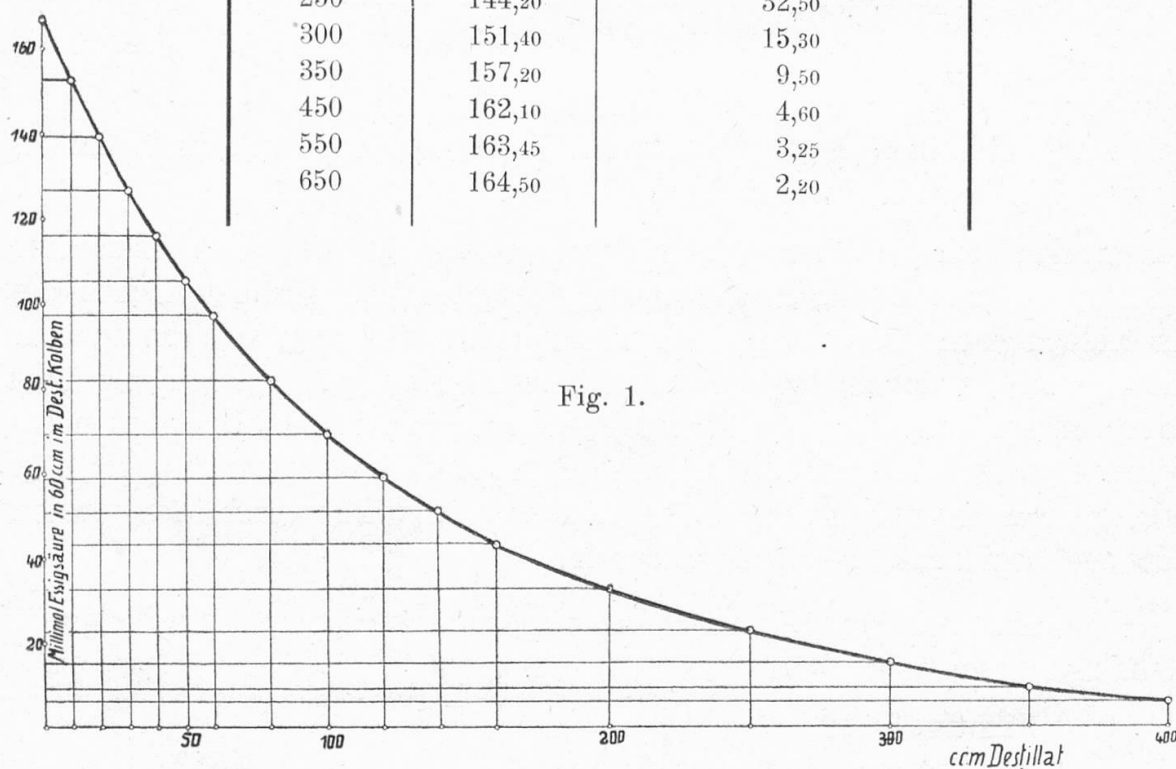
und war auf seinen Gehalt an Nikotin und Pyridin zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurden 5—10 g des Präparates zur Trennung der Basen der eben skizzierten Destillation unterworfen; nachher wurde das Nikotin aus dem Destillierrückstand und das Pyridin aus einem Teil des essigsauren ersten Destillates stark alkalisch destilliert und in verdünnter

¹⁾ Ztschrift f. angew. Chemie, **37**, 89, 1924.

²⁾ Pyridin siedet bei 116° C und Nikotin bei 247° C.

Tabelle 1.
Flüchtigkeit der Essigsäure im Wasserdampfstrom.

Anzahl cm ³ destilliert	Essigsäure in Millimol	
	destilliert	im Kolben zurückgeblieben
0	0	166,7
10	14,2	152,5
20	27,3	139,4
30	39,6	127,1
40	50,7	116,0
50	61,5	105,2
60	69,4	97,3
80	84,5	82,2
100	97,1	69,6
120	107,4	59,3
140	115,8	50,9
160	122,95	43,75
200	134,20	32,50
250	144,20	32,50
300	151,40	15,30
350	157,20	9,50
450	162,10	4,60
550	163,45	3,25
650	164,50	2,20



Salzsäure aufgefangen. In zwei Parallelbestimmungen wurden durch Fälen mit Kieselwolframsäure und Glühen folgende Werte gefunden:

Base		Bestimmung	
		1	2
Nikotin	%	5,32	5,37
Pyridin	%	1,80	2,0

Wegen gleichmässiger Arbeitsweise stimmten die gefundenen Resultate gut überein, sie konnten uns aber wegen der grossen Abweichung

vom garantierten Pyridingehalt nicht befriedigen. Als Hauptschwierigkeit betrachteten wir die Trennung des Pyridins aus der seifenhaltigen Mischung.

Versuche, die beiden Basen zuerst durch stark alkalische Destillation von der Seife zu trennen, führten ebenfalls zu nicht befriedigenden Resultaten. Es ist deshalb zu vermuten, dass im eingesandten Präparat hochsiedende Pyridinbasen vorhanden waren.

C. Die Scheidemethode.

Nach einer freundlichen Mitteilung der Società Elettrica ed Elettrochimica del Caffaro in Mailand trennt man mit Vorteil die beiden Basen von der Seife durch Ausschütteln mit Salzsäure und Aether³⁾.

Die salzsaure Lösung mit den Basen wird dann vorsichtig mit Lauge neutralisiert und mit 10 cm³ Eisessig versetzt; die Pyridinbasen werden, wie unter B, Seite 1 beschrieben, im Wasserdampfstrom destilliert. Der Destillerrückstand wird je nach Einwage auf 300—500 cm³ verdünnt und in einem Teil das Nikotin mit Kieselwolframsäure kalt gefällt.

Für die Bestimmung des Pyridins wird das essigsaure Destillat von ca. 3 Liter mit Natronlauge alkalisch gemacht und in Mengen von ca. 500 cm³ mit 2 Portionen Aether extrahiert, wobei für die erste Extraktion jeweils die gleiche Aetherportion zu verwenden ist. Nach dem Trocknen der vereinigten Aetherextrakte mit geschmolzenem Natriumsulfat und Abdunsten des Aethers kann das Pyridin gewogen werden.

Versuche mit reinem Pyridin zeigten indessen, dass diese Art der Pyridinbestimmung rein vom Zufall abhängig ist; beim Verdunsten des Aethers aus einer Aether-Pyridinlösung gelang es nie, den Moment zu erfassen, in welchem der Aether weggedunstet war und das Pyridin gewogen werden konnte. Es lautet z. B. ein Versuchsprotokoll:

Einwage in ein Kölbchen 3,562 g Pyridin, Zusatz von 25 cm³ Aether (trocken);

Destillation des Aethers, Rückstand 3,721 g, Destillat riecht nach Pyridin;

Kölbchen mit Pyridin 3 Minuten im Zimmer, Rückstand 3,617 g;

Kölbchen mit Pyridin wieder 3 Minuten im Zimmer, Rückstand 3,489 g, zu leicht;

Kölbchen mit Pyridin 5 Minuten im Zimmer, Rückstand 3,386 g, noch mehr abgenommen.

³⁾ Methode v. A. Carughi und C. Paoloni. — 20 g Präparat werden mit 150 cm³ 2 nHCl im Scheidetrichter geschüttelt, dann mit 150 cm³ Aether versetzt und nochmals geschüttelt; nach längerem Stehenlassen können die beiden Schichten getrennt werden.

D. Versuche mit reinen Lösungen.

Nachdem mehrere Versuche nach der Destillationsmethode mit dem nach C gewonnenen, salzsauren Extrakt ebenfalls nicht befriedigten, wurden vorerst einige Bestimmungen in reinen Lösungen mit bekanntem Nikotin- bzw. Pyridingehalt ausgeführt.

a) Die Bestimmung des Nikotins in reiner Lösung.

Während sowohl *F. Mach* und *F. Sindlinger*⁴⁾ als auch *O. Wagner*⁵⁾ die Bestimmung des Nikotins durch Wägung des Kieselwolframsäure-Glührückstandes empfehlen, schlägt *L. Benvegnin*^{6) 7)} vor, den Kieselwolframsäure-Nikotinniederschlag bei 120° zu trocknen und dann zu wägen (Umrechnungsfaktor 0,1012). Nach Benvegnin soll sich beim Glühen des Niederschlages ein Teil der Kieselwolframsäure verflüchtigen, wodurch die Nikotinwerte mit dem Faktor 0,1139 zu tief ausfallen. Da wir früher schon viele Nikotinbestimmungen durch Wägen des Glührückstandes ausgeführt haben, erschien es uns wichtig, durch die folgenden Versuche ein eigenes Urteil in dieser Frage zu erhalten.

10 cm³ einer schwach salzsauren, 0,624%igen Nikotinlösung wurden mit 0,5%iger Salzsäure auf 50 cm³ verdünnt und mit 10 cm³ 10%iger Kieselwolframsäure gefällt, hierauf wurde auf 65° erwärmt und verschieden lang stehen gelassen. Nach dem Filtrieren durch Asbestgoochtiiegel und Trocknen bei 120° wurde gewogen und das Nikotin mit dem Faktor 0,1011 berechnet.

Hierauf wurden die gleichen Niederschläge auf dem Brenner verkohlt und nachher 3—4 Minuten im elektrischen Glühofen geglüht. Durch Wägen und Umrechnen des Glührückstandes wurde zu wenig Nikotin gefunden (siehe Tab. 2). Trotz gleicher und sorgfältiger Behandlung variierten die Werte stark. Nachdem die Tiegel mit den zum Teil blau gefärbten Niederschlägen zur Kontrolle der Flüchtigkeit der Silicowolframsäure nochmals geglüht waren, ergab die Wägung bei allen Tiegeln eine starke Gewichtszunahme, sodass die nunmehr berechneten Nikotinwerte befriedigend an die theoretischen Werte heranreichten. Nach diesen Versuchen zu schliessen, tritt bei kurzem Glühen der Nikotinniederschläge im bedeckten Glühofen eine Reduktion der Kieselwolframsäure ein. Auch die oben erwähnte Blaufärbung der Niederschläge weist in Analogie zum Phosphormolybdat auf eine Reduktion hin⁸⁾.

Nach halbstündigem Glühen von 4 Niederschlägen zeigten diese eher eine schwache Gewichtszunahme; es ist also möglich, dass bei

⁴⁾ Ztschrift f. angew. Chemie, **37**, 89, 1924.

⁵⁾ Chem. Ztg., **56**, 462, 1932.

⁶⁾ Mitt. aus dem Gebiete der Lebensmittelunters. und Hygiene, **22**, 217, 1931.

⁷⁾ A. Carughi und C. Paoloni (nach briefl. Mittlg.) trocknen den Nikotinniederschlag ebenfalls bei 120°. Sie verwenden als Umrechnungsfaktor 0,1011.

⁸⁾ Bei der Kolorimetrie der Phosphorsäure wird bekanntlich die blaue Farbe des tiefer oxydierten Phosphormolybdates zur Bestimmung der Phosphorsäure herangezogen.

Tabelle 2.

Behandlung des Niederschlag	V e r s u c h												Mittel g	Ange- wandte Nikotin- menge g
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6		
	Gewicht des Niederschlag in g						Daraus berechnete Nikotinmenge in g							
getrocknet bei 120° } 3—4 Min. } geglüht } nochmals 3—4 } Min. geglüht } nochmals 1/2 Stde. } geglüht }	0,6175	0,6190	0,6200	0,6210	0,6195	0,6207	0,0624 ⁹⁾	0,0626	0,0627	0,0628	0,0626	0,0628	0,0627	0,0624
	0,5345	0,5270	0,5410	0,5350	0,5415	0,5267	0,0609 ¹⁰⁾	0,0601	0,0617	0,0610	0,0617	0,0600	0,0609	0,0624
	0,5435	0,5443	0,5450	0,5445	0,5440	0,5452	0,0620 ¹⁰⁾	0,0621	0,0621	0,0621	0,0620	0,0622	0,0621	0,0624
	—	—	0,5443	0,5445	0,5445	0,5467	—	—	0,0621	0,0621	0,0621	0,0623	0,06215	0,0624

47

Die Niederschläge der Versuche 1 und 2 blieben nach dem Fällen und Ausrühren nur 2 Stunden stehen.
 » » » » 3 bis 6 » » » » » » über Nacht stehen.

⁹⁾ Umrechnungsfaktor 0,1011.
¹⁰⁾ » 0,114.

einer Glühdauer von 7—8 Minuten die Silicowolframsäure noch nicht vollständig oxydiert wird (siehe Tab. 2).

Nach der Tabelle 2 müssen wir vorschlagen, den Nikotinniederschlag eine halbe Stunde auszurühren oder auf 65° zu erwärmen und nach 2 Stunden zu filtrieren, sofern die Wägung nach dem Trocknen bei 120° erfolgt. Soll aber die Bestimmung über den Glührückstand (Silicowolframsäure) erfolgen, so lässt man mit Vorteil den Niederschlag vor dem Filtrieren über Nacht stehen. Um die Silicowolframsäure sicher zu oxydieren, glüht man die Niederschläge vorerst schwach auf einem Bunsenbrenner und nachher bei ca. 1000° ca. 4 Minuten im gedeckten und ebenso lange im offenen elektrischen Ofen.

Der Glührückstand muss einheitlich gelb und darf nicht grün oder gar blau sein.

b) Die Bestimmung des Nikotins und Pyridins aus der gleichen Lösung.

In der schon mehrmals erwähnten Arbeit von *Mach* und *Sindlinger*¹¹⁾ sind Angaben über die Löslichkeit der silicowolframsauren Salze von Nikotin und Pyridin gemacht. In 100 cm³ 0,5%iger Salzsäure bleiben die in der Tabelle 3 angegebenen Mengen gelöst.

Tabelle 3.

Löslichkeit des silicowolframsauren Salzes von Nikotin bezw. Pyridin.

Base	in 100 cm ³ 0,5%iger Salzsäure bleiben gelöst in mg		
	als Base	als NS bei 120°	als Glührückstand
Nikotin .	0,0001	0,0009	0,0009
Pyridin .	0,0118	—	0,1050

Das Pyridinsalz ist somit mehr als 100 mal löslicher als das Nikotinsalz. Daher muss es möglich sein, die beiden Basen nebeneinander zu bestimmen, indem man sie einmal aus der unverdünnten Lösung fällt und so die Summe der Basen bestimmt.

Wird andererseits die Fällungsflüssigkeit sehr stark verdünnt, so bildet das Pyridin mit der Kieselwolframsäure keinen Niederschlag, während das Nikotin zum grössten Teil ausfällt. (Nach *Mach* und *Sindlinger* bleibt in 1 Liter Fällungsflüssigkeit 1 mg Nikotin gelöst.) So fanden wir nach dieser Methode in mehreren Versuchen die in Tabelle 4 zusammengestellten Werte.

Ueber die Berechnung der Basen aus den gefundenen Glührückständen siehe nächstes Kapitel.

¹¹⁾ loc. cit.

Tabelle 4.

Bestimmung von Pyridin und Nikotin aus der gleichen Lösung.

	gefunden			berechnet
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	
Pyridin mg .	48,3	47,2	47,3	48,0
Nikotin mg .	23,57	23,33	23,12	23,4

c) Analyse einer bekannten Emulsion.

Nach den in der Tabelle 4 wiedergegebenen Versuchen ist es also möglich die beiden Basen ohne vorherige Destillation nebeneinander zu bestimmen. Im folgenden wird der Gang der Untersuchung einer seifenhaltigen Nikotin-Pyridin-Emulsion von folgender Zusammensetzung beschrieben:

Nikotin	5,43 %
Pyridin	10,55 %
alkohol. Seifenlösung . . .	84,02 %

1. Trennung der Basen von der Seife.¹²⁾

Ungefähr 20 g der Mischung werden in einen geräumigen Scheidetrichter eingewogen, mit 150 cm³ 2n Salzsäure versetzt und 5—10 Minuten kräftig geschüttelt; nach Zusatz von 150 cm³ Aethyläther wird nochmals kräftig geschüttelt und nach längerem Stehenlassen die salzsaure Schicht von der ätherischen getrennt. Diese wird noch mit 10 cm³ 2n Salzsäure und 20 cm³ Wasser ausgezogen. Die beiden salzsauren Extrakte enthalten die gesamte Menge der Nikotin- und Pyridinbasen; sie werden in einem 250 cm³ Messkolben bis zur Marke mit Wasser verdünnt.

2. Die Bestimmung des Nikotins.

5 cm³ des salzsauren Extraktes werden in einer gut glacierten Porzellanschale mit 1000 cm³ 0,5%iger Salzsäure versetzt und mit 10 cm³ 10%iger Kieselwolframsäure gefällt; nach gutem Umrühren wird auf 60—70° erwärmt und über Nacht (15—20 Std.) stehen gelassen. Hierauf filtriert man durch einen mit Asbest belegten Porzellangoochtiiegel (man kann mehrere Niederschläge aufeinander bringen) und zwar so, dass man die überstehende, fast klare Flüssigkeit in einen grossen Scheidetrichter giesst und den Niederschlag zuerst auf das Filter bringt; auf diese Weise erhält man ein äusserst feines Filterpolster. Die erst durchgeflossene Flüssigkeit (50—100 cm³) wird in den Scheidetrichter zurückgegeben, aus welchem man das Dekantat ebenfalls durch das Filter fliessen lässt.

Um das ständige Regulieren zu vermeiden, lässt man das Trichterrohr in den Goochtiiegel bis nahe an die Filterschicht tauchen und ver-

¹²⁾ Nach A. Carughi und C. Paoloni.

schliesst den Trichter oben; sind das Rohr und die Bohrung im Hahn des Trichters weit genug, so lässt die eintretende Luft immer gerade soviel Flüssigkeit in den Tiegel fließen, bis die Rohrmündung damit verschlossen wird. Der mit Hilfe des Filtrates quantitativ auf das Filter gebrachte Niederschlag wird dann noch tropfenweise mit 5—10 cm³ 0,5% Salzsäure gewaschen. Nach dem Trocknen wird er gegläht und gewogen. Aus dem Glührückstand berechnet man das Nikotin aus folgender Formel:

$$\text{I. Nikotin } g = \text{Glührückstand } g \cdot 0,114 + 0,0005 \frac{\text{Fällungsflüssigkeit in cm}^3}{500}$$

Für die Löslichkeit des Nikotinniederschlags sind für je 1 Liter Fällungsflüssigkeit 1,0 mg Nikotin hinzuzuzählen; somit ist der korrigierte Nikotin-Glührückstand GN:

$$\text{GN} = (\text{GN gefunden} + \frac{0,0001 \cdot \text{Anzahl cm}^3 \text{ Fällungsflüssigkeit}}{100 \cdot 0,114}) g.$$

(siehe Abschnitt 3).

3. Die Bestimmung von Pyridin.

Die Bestimmung des Pyridins ist eine Differenzbestimmung, indem Pyridin und Nikotin in wenig verdünnter Lösung gefällt werden und von dem so erhaltenen Glührückstand der Wert für den Nikotinniederschlag abgezogen wird. 5 cm³ des salzsauren Extraktes werden in einem Becherglas mit 45 cm³ Wasser versetzt und mit 10 cm³ 10%iger Kieselwolframsäure gefällt; nach 1/2-stündigem Rühren wird über Nacht stehen gelassen und dann durch einen Asbestgoochiegel filtriert; der Niederschlag muss mit dem Filtrat quantitativ auf das Filter gebracht werden, er wird dann tropfenweise mit 5 cm³ 0,5%iger Salzsäure ausgewaschen und nach dem Glühen gewogen. Wird von diesem Glührückstand G (N + P) der nach dem vorangehenden Abschnitt erhaltene korrigierte Nikotinglührückstand GN abgezogen, so entspricht der Rest dem Pyridinglührückstand.

Für die Berechnung des Pyridins muss für die Löslichkeit des Pyridinniederschlags in f cm³ Fällungsflüssigkeit und w cm³ Waschflüssigkeit eine Korrektur angebracht werden.

Es ist der korrigierte Pyridinglührückstand GP:

$$\text{GP} = (G (N+P) - \text{GN} + 0,00105 \cdot f + 0,0006 \cdot w) g \text{ und endlich}$$

$$\text{II. Pyridin } g = 0,1123 \cdot \text{GP } g.$$

4. Beispiel für die Ausrechnung.

Von obiger Mischung wurden 22,45 g eingewogen und der salzsaure Extrakt auf 250 cm³ verdünnt. Davon wurden je 5 cm³ oder 1/50 der Einwage für die Analyse verwendet.

Nikotin: Glührückstand gefunden = 0,203 g

» korrigiert = 0,212 g

Nikotin = 0,212 g · 0,114 = 0,0242 g oder 5,39 % der Einwage.

$$\begin{aligned}
 \text{Pyridin: } G (P+N) &= 0,570 \text{ g} \\
 \text{GN} &= 0,212 \text{ g} \\
 \text{Differenz} &= 0,358 \text{ g, somit korrig. Pyridinglührückstand} \\
 \text{GP} &= (0,358 + 60 \cdot 0,00105 + 5 \cdot 0,0006) \text{ g} = 0,424 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\text{Pyridin} = 0,424 \text{ g} \cdot 0,1123 = 0,0476 \text{ g oder } 10,6 \% \text{ der Einwage.}$$

In der Tabelle 5 sind die Analysenergebnisse einer selbsthergestellten Emulsion und in Tabelle 6 die Analysenergebnisse einer zur Untersuchung eingegangenen Emulsion wiedergegeben.

Tabelle 5.

Gehalt einer alkohol. Seifenlösung an Nikotin und Pyridin.

	Gefundene Werte			Mittel	Sollwert
	%	%	%	%	%
Nikotin . .	5,30	5,38	5,35	5,34	5,43
Pyridin . .	10,60	10,50	10,50	10,50	10,55

Tabelle 6.

Gehalt der eingeschickten Emulsion an Nikotin und Pyridin.

	Gefundene Werte				Mittel	Deklariertes Wert
	%	%	%	%	%	%
Nikotin . .	5,33	5,54	5,30	5,50	5,4	5,0
Pyridin . .	7,2	7,3	7,24	7,5	7,3	12,0

d) Einfluss eines Aetherzusatzes auf die Bestimmung von Nikotin und Pyridin.

Beim Trennen der Basen von der Seife sättigt sich die Salzsäure mit Aether; deshalb wurde in einer Versuchsreihe der Einfluss verschieden hohen Aethergehaltes der Fällungsflüssigkeit auf die Fällung der Basen bestimmt.

Tabelle 7.

Einfluss des Aetherzusatzes auf die Pyridinbestimmung.

Fällungsflüssigkeit cm ³	Aetherzusatz cm ³	Glührückstand G (P+N) g	Nikotin * mg	Pyridin mg	Sollwert	
					Nikotin mg	Pyridin mg
60	0	0,592	24,97	48,7	25,0	49,0
60	0,5	0,595	»	49,0	25,0	49,0
60	1,0	0,590	»	48,6	25,0	49,0
60	2,0	0,591	»	48,7	25,0	49,0

* Die Bestimmung erfolgte nach der auf Seite 49 angegebenen Methode.

In 100 cm³ Wasser lösen sich ungefähr 9 cm³ Aether; nach der in der Tabelle 7 wiedergegebenen Versuchsreihe dürften bezüglich des Aethergehaltes 25 cm³ des salzsauren Extraktes für die Bestimmung der Summe von Pyridin und Nikotin verwendet werden, ohne dass vorher der Aether abgedunstet werden müsste.

e) *Einfluss der Salzsäurekonzentration auf die Pyridinfällung.*

49 mg Pyridin wurden mit verschiedenen Salzsäuremengen versetzt, sodass die zu fällende Flüssigkeit 0,5%, 1%, 1,5% und 2% Salzsäure enthielt; die bezüglichen Niederschlagswerte betragen 371, 365, 356 und 351 mg Glührückstand entsprechend 48,5, 47,9, 47,0 und 46,3 mg Pyridin. Dieser Versuch zeigt deutlich, dass bei der Pyridinbestimmung streng auf die Salzsäurekonzentration zu achten ist.

f) *Einfluss eines Kochsalzzusatzes auf die Nikotin- und Pyridinbestimmung.*

Da der Pyridinniederschlag eine relativ hohe Löslichkeit aufweist, ist für die Bestimmung eine Mindestkonzentration (30 mg/50 cm³) notwendig. Nehmen wir für die Bestimmung mehr als 5 cm³ unseres ca. 5% salzsauren Extraktes, so können wir eine 0,5% salzsaure Lösung nicht mehr durch einfaches Verdünnen mit Wasser auf 50 cm³, sondern nur durch Neutralisation mit Lauge (z. B. NaOH) erreichen und erhalten dadurch Kochsalz in die Lösung. Deshalb erschien es angezeigt, die Löslichkeit von kieselwolframsaurem Nikotin, Pyridin und von kieselwolframsauren Nikotin + Pyridin in Gegenwart von Kochsalz zu bestimmen.

Wie die folgende Versuchsreihe zeigt, hat ein Kochsalzzusatz auf die Löslichkeit des kieselwolframsauren Nikotins einen geringen Einfluss.

Tabelle 8.

Nikotinbestimmung bei Zusatz von Kochsalz.

Kochsalzzusatz in g je 60 cm ³	0	0,39	0,78	1,56	2,34	Sollwert
I Bestimmung mg .	24,72	24,72	24,94	25,1	25,1	25,0
II » » .	49,44	—	49,77	49,55	49,89	50,0

Tabelle 9.

Pyridinbestimmung bei Kochsalzzusatz.

Kochsalzzusatz in g je 60 cm ³	0	0,78	1,56	2,34	Sollwert
I Bestimmung mg .	48,7	47,7	46,7	47,3	49,0
II » » .	49,4	48,3	46,8	46	49,0

Tabelle 10.

Bestimmung von Nikotin plus Pyridin bei Kochsalzzusatz.

Kochsalzzusatz in g je 60 cm ³	0	0,78	1,56	2,34	Sollwert
I Bestimmung mg .	49,0	47,7	46,6	46,0	49,0
II » » .	49,1	47,8	46,0	—	49,0
III » » .	50,0	49,3	47,9	46,7	50,0
Nikotin mg: (im Mittel aus Tabelle 8)	24,86				25,0

Nach Tabelle 8 hat ein Kochsalzzusatz auf die Nikotinbestimmung einen kaum merkbaren Einfluss, wogegen die Löslichkeit des kieselwolframsauren Pyridins bei Kochsalzzusatz stark steigt. Ist also damit zu rechnen, dass 5 cm³ des unter Trennung der Basen von der Seife (siehe Seite 49) erhaltenen salzsauren Auszuges weniger als 30—50 mg Pyridin enthalten, so müssen mehr als 5 cm³ für die Analyse verwendet werden. Dadurch erhalten wir einen Ueberschuss an Salzsäure, die mit einer entsprechenden Menge Natronlauge zu neutralisieren ist, damit die Fällungsflüssigkeit von 50 cm³ 0,5 % salzsauer ist. Wegen der dadurch eintretenden höhern Löslichkeit des Pyridinniederschlages sind andere Korrekturfaktoren einzusetzen, nämlich:

Tabelle 11.

Faktoren für die Löslichkeit des Pyridinniederschlages bei Kochsalzzusatz.

	Kochsalzgehalt g/60 cm ³			
	0	0,79	1,58	2,38
Faktor .	0,00105	0,0012	0,0014	0,0015*

* Die Zahlen bedeuten g kieselwolframsaures Pyridin, gelöst in 1 cm³ der entsprechenden Kochsalzlösung. Diese Faktoren wären bei Berechnung des Pyridins zu verwenden.

Bei der Bestimmung von Pyridin neben Nikotin in einer Seifenemulsion ist auf Grund der vorangehenden Versuche der auf Seite 49 beschriebene Analysengang zu empfehlen, wobei für die Pyridinbestimmung folgende Tabelle zu verwenden ist.

Tabelle 12.

Mutmasslicher Gehalt des salzsauren Extraktes an Pyridin in mg je 5 cm ³	Für die Bestimmung einzumessendes cm ³	auf 50 cm ³ entstehende Salzsäurekonzentration Normalität	auf 50 cm ³ gewünschte Salzsäurekonzentration Normalität	Zusatz von 5 n NaOH cm ³	Wasserzusatz cm ³	Kochsalzgehalt in 60 cm ³ g	Korrekturfaktor für die Löslichkeit des Pyridinniederschlages
über 30	5	0,128	0,137	0	45	0	0,00105
15—30	10	0,256	0,137	1,2	38,8	0,35	0,00115
7—15	20	0,512	0,137	3,8	26,2	1,11	0,00130
5—7	30	0,768	0,137	6,3	13,7	1,85	0,00145
4—6	40	1,024	0,137	8,9	11,1	2,6	0,00150

Zusammenfassung.

Einleitend werden Versuche zur Bestimmung von Pyridin und Nikotin in einer seifenhaltigen Emulsion besprochen, die nicht befriedigten. Nach Beschreibung von Beobachtungen beim Glühen von Nikotinsilicowolframat (Reduktion und Oxydation des Silicowolframates) wird ein genauer Analysengang für die Bestimmung von Nikotin und Pyridin in einer Seifenemulsion angegeben und durch Versuche zur Ermittlung der Fällungsbedingungen für Pyridin ergänzt.