Lösung mit dem Quecksilberchlorür auch Bleichlorid zur Abscheidung gelangt.

Eine Trennung des Quecksilbers vom Wismuth nach dieser Methode ist in salpetersaurer Lösung nicht durchführbar und in salzsaurer Lösung ist dieselbe keine befriedigende, da das zwar vollständig abgeschiedene Quecksilberchlorür Wismuthverbindungen mit niederreisst. Bei Anwesenheit von Zinn schliesslich ist diese Methode nicht anwendbar, da das Zinntetrachlorid lösend auf Quecksilberchlorür einwirkt und daher eine vollständige Ausfällung des Quecksilbers verhindert.

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks neben Nicotin im Tabake.

Von

Dr. Viktor Vedrödi.

Im Jahre 1893 veröffentlichte ich in dieser Zeitschrift **32**, 277 unter dem Titel »Die Analyse des Tabakes und seiner Fabrikate« eine Arbeit, in welcher ich über Kissling's Nicotinbestimmungs-Methode die Bemerkung machte, dass die Resultate derselben zu hoch ausfielen und der Meinung war, dass wahrscheinlich ein Theil des im Tabake enthaltenen Albumins sich in Folge der Einwirkung des Natronhydrates in Ammoniak verwandle, oder aber, dass bei der Extraction des Tabakes mit Aether ein Theil des Ammoniaks in die ätherische Lösung übergehe und zur Erhöhung der Resultate beitrage. Auf diese Bemerkungen entgegenete Kissling¹⁾, dass die höheren Resultate, die ich erhielt, nicht von der Ungenauigkeit seiner Methode stammten, sondern von der Art und Weise, wie ich die Nicotinbestimmungen ausführte; ich hätte zum Beispiel zur Controle seiner Methode solche Flüssigkeiten verwendet, die vom Ammoniak eine Menge enthielten, welche im Tabake niemals vorkommt. Ich entschloss mich deshalb, diese Controlversuche zu erneuern und war bemüht diesen von mir selbst als beachtenswerth anerkannten Einwendungen auszuweichen.

Durch meine laufenden Arbeiten war ich leider wiederholt und öfters auf längere Zeit genöthigt, meine diesbezügliche Arbeit zu unterbrechen und bin erst jetzt in der Lage sie abzuschliessen und der Oeffentlichkeit zu übergeben.

¹⁾ Diese Zeitschrift **32**, 567.

Ich bin genöthigt, die Resultate meiner Controlversuche hier vorzuschicken, bevor ich zu meiner Methode der Ammoniakbestimmung übergehe, nachdem mir — wie es sich später zeigen wird — eben diese Versuche zur Grundlage meiner weiteren Arbeit dienten.

Zur Controlle der Nicotinbestimmungen war ich bemüht, solche Stoffe und ein solches Verfahren anzuwenden, die in physikalischer und chemischer Beziehung den Verhältnissen möglichst nahe stehen, welche wir im Tabake selbst thatsächlich vorfinden, um die Richtigkeit der Controlle handgreiflich zu machen. Ich fand, dass das geeigneteste Medium hierzu das Tabakspulver ist, welches ich nach dem Mischen mit 10 cc alkoholischer Natronhydratlösung durch die Extraction mit Petroleumäther im Soxhlet'schen Extractions-Apparate von seinem Nicotin und Ammoniakgehalte befreite und trocknete. Den Versuch selbst führte ich auf folgende Weise aus:

20 g dieses extrahirten und getrockneten Rückstandes vermengte ich in einer Reibschale mit 10 cc einer Nicotinlösung von bekanntem Gehalte (10 cc dieser Lösung enthielten 0,3 g Nicotin, es waren zur Neutralisation derselben 4,95 cc $\frac{1}{8}$ -Normal-Schwefelsäure erforderlich) und mit 10 cc alkoholischer Natronlösung, wie sie Kissling für die Nicotinbestimmungen empfahl (6 g Natronhydrat in 40 cc Wasser gelöst und mit 60 cc 95procentigem Alkohol vermischt). Diese Mischung extrahirte ich in einer Papierdüte im Extractions-Apparate von Soxhlet mit Petroleumäther. Von der auf diese Weise erhaltenen ätherischen Lösung destillirte ich den Aether bis auf einen kleinen Rest ab, versetzte den Rückstand mit 50 cc Natronhydratlösung, (4 Aequivalente Natronhydrat auf 1 l Wasser) und destillirte im Wasserdampfströme so lange, als sich das Destillat mit einer sehr empfindlichen Lackmuslösung bläute. Die Resultate fielen wieder etwas höher aus, und zwar um so mehr, je länger ich die Destillation im Wasserdampfströme fortsetzte, und je energischer der Dampfstrom war. Ich kam daher zur Ueberzeugung, dass das erhaltene Superplus weniger von dem beim Kochen des Tabak-extractes mit Natronhydrat sich zersetzenden Tabakeiweiss und dem daraus sich bildenden Ammoniak, noch auch von dem in der Aetherlösung zurückgebliebenen Ammoniak — wie ich dieses anfangs voraussetzte —, sondern von dem aus der Lösung durch den Wasserdampfstrom mitgerissenen Natronhydrate stammte.

Von dieser Ueberzeugung ausgehend modificirte ich Kissling's Nicotinbestimmungs-Methode derart, dass ich den Aetherextract — wie er vom Extractionsapparate gewonnen wird — mit circa 100 cc Wasser mischte, ohne Anwendung eines Wasserdampfstromes zuerst den Aether und hierauf das Wasser abdestillirte und jedes Destillat für sich gesondert auffing. Den Inhalt des Destillations-Kolbens brachte ich bei der Destillation fast zur Trockne und benutzte den Wasserdampfstrom bloss nach der Destillation, um die letzten Reste des in der Luft des Destillations-Gefässes und im Kühler befindlichen Nicotins in die Vorlage zu treiben. Das Vermischen des vom Aether befreiten Tabakextractes mit Natronhydrat — wie dies Kissling's Methode vor der Destillation im Wasserdampfstrom vorschreibt —, halte ich für überflüssig, indem das Nicotin im Extracte ohnehin schon im freien — also im leicht destillirbaren Zustand — anwesend ist; die 10 cc alkoholischer Natronlösung, mit der man das Tabakspulver vor der Extraction vermengte, waren zum Freimachen des Nicotins immer hinreichend. Die Flüssigkeit enthielt im Destillationskolben nach dieser Modification weniger Alkali, die Gefahr, dass bei der Destillation mit den Dämpfen auch Natronhydrattheilchen mitgerissen werden, ist viel geringer und die Resultate sind — wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist — viel zuverlässiger.

Allerdings zersetzt sich hierbei unter Abspaltung von Ammoniak ein Theil des Nicotins, da jedoch ein Aequivalent Nicotin der Schwefelsäure gegenüber denselben Wirkungswerth hat wie ein Aequivalent Ammoniak, hat diese Zersetzung auf die Genauigkeit der Resultate keine störende Wirkung.

Die in den Vorlagen erhaltenen Destillate titrirte ich mit $\frac{1}{3}$ -Normal-Schwefelsäure (1 cc = 0,0566 g Nicotin) und erhielt folgende Resultate:

In 20 g nicotin- und ammonfreiem Tabakspulver, welches mit 10 cc Nicotinlösung (enthaltend 0,3 g Nicotin) und 10 cc alkoholischer Natronlösung vermischt wurde, fand ich:

Zahl der Versuche.	In der Aether- lösung		In der wässerigen Lösung		Zusammen waren enthalten		Verlust an Nicotin in Gram- men	Der Verlust auf Procente be- rechnet.
	Er- forderte von der $\frac{1}{3}$ norm. Schwe- felsäure cc	Ent- spricht Nicotin in Gram- men	Er- forderte von der $\frac{1}{3}$ norm. Schwe- felsäure cc	Ent- spricht Nicotin in Gram- men	Er- forderte $\frac{1}{3}$ norm Schwe- felsäure cc	Ent- spricht Nicotin in Gram- men		
1	0,9	0,051	4,1	0,236	5,0	0,288	0,012	0,06
2	0,8	0,047	4,4	0,253	5,2	0,300	0,000	0,00
3	0,9	0,051	4,1	0,236	5,0	0,288	0,012	0,06
4	0,9	0,051	4,1	0,236	5,0	0,288	0,012	0,06
5	0,4	0,023	4,7	0,271	5,1	0,294	0,006	0,03
6	0,8	0,047	4,1	0,236	4,9	0,282	0,018	0,09
7	0,7	0,040	4,2	0,242	4,9	0,282	0,018	0,09
8	0,9	0,051	4,0	0,231	4,9	0,282	0,018	0,09
9	0,7	0,040	4,4	0,253	5,1	0,294	0,006	0,03
10	1,0	0,057	4,2	0,242	5,2	0,300	0,000	0,00
Im Durchschnitt					5,03	0,297	0,010	0,051

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass diese Methode in der von mir angegebenen Modification ganz befriedigende Resultate liefert; der Ueberschuss, der sich durch die mitgerissenen Natronhydrattheilchen einstellte, lässt sich vermeiden, und es würde sogar ein grösserer Verlust eintreten, wenn man die quantitative Bestimmung desjenigen Nicotins unterliesse, welches bei der Destillation des Aethers in diesen letzteren übergeht.

Ich rathe demnach jedesmal auch die Aetherlösung zu titriren; ich benutze hierzu einen gewöhnlichen enghalsigen Kolben von 200—300 cc Inhalt. Der Aether, den ich durch Abdestilliren gewann, betrug circa 100 cc; ich goss hierzu 50—60 cc destillirtes Wasser und färbte dasselbe mit etwas Lackmustinctur blau, schüttelte gut durch, setzte hierzu 2—3 Tropfen von meiner Normalsäure, schüttelte wieder und wiederholte diese Manipulation so lange, bis das Wasser unter dem Aether eine lebhaft violette Färbung annahm, die sich selbst nach dem Schütteln nicht mehr bläute.

Zur Destillation des Aethers benutzte ich Stehkolben von 600—700 cc Inhalt (Halslänge 9 cm; Halsweite 4 cm Durchmesser) von der Form, wie sie von Kissling¹⁾ seiner Zeit für Nicotinbestimmungen empfohlen wurden.

¹⁾ Diese Zeitschrift 21, 76.

Ich hatte schon wiederholt Gelegenheit hervorzuheben, dass die Schärfe des Tabaks nicht nur von seinem Nicotingehalte abhängt, sondern dass hierauf das im Tabak enthaltene Ammoniak auch einen grossen Einfluss ausübt, und dass zur Charakteristik eines Tabaks neben der Nicotinbestimmung auch die Bestimmung des Ammoniaks unerlässlich ist.

Um letztere auszuführen, empfahl Kosutány den Tabak in getrocknetem und gepulvertem Zustande mit Kalkmilch befeuchtet unter eine Glasglocke zu stellen, welche zur Absorption des frei werdenden Ammoniaks eine abgemessene Menge Normal-Schwefelsäure enthielt. Nach 3—4tägigem Stehen absorbirt diese Säure — nach Kosutány — das frei werdende Ammoniak, welch letzteres durch Zurücktitriren leicht bestimmt werden kann. Ich habe mir nicht die Mühe geben können, mich davon zu überzeugen, ob und in wie fern diese Methode zuverlässig ist, und bin deshalb auch nicht in der Lage darüber ein Urtheil zu fällen. Das 3—4 tägige Stehenlassen finde ich jedoch sehr zeitraubend und langwierig, besonders dann, wenn man genöthigt ist eine grössere Menge Ammoniakbestimmungen auszuführen.

Kissling bestimmte das Ammoniak neben Nicotin durch Behandeln der Aetherlösung mit Platinchlorid, Abdampfen, Glühen und Bestimmung der Platinmenge, die als Glührückstand hinterblieb. Er bestimmte jedoch auf diese Weise nur diejenige Ammoniakmenge, die sich im Aether-extracte des Tabaks ebenfalls durch die Zersetzung des Nicotins bildete; dies Verfahren war übrigens auch nicht darauf berechnet, die Ammoniakmenge im Tabake selbst zu bestimmen.

Nachdem die Nicotinbestimmungs-Methode von Kissling in der von mir angegebenen Modification ganz annehmbare Resultate liefert, gestaltet sich die Ammoniakbestimmung im Tabake ganz einfach. Man bestimmt nämlich zuerst das Nicotin in der Weise, wie ich dies oben auseinander gesetzt habe, und notirt die zur Titrirung der ätherischen und der wässerigen Lösung erforderliche Anzahl Cubikcentimeter der angewandten Säure. Eine zweite Portion, also 20 g Tabakspulver, bringt man in den Destillirkolben von der Grösse und der Form, wie ich sie zur Nicotinbestimmung benutzt und oben beschrieben habe, giesst hierzu 10 cc alkoholische Natronlösung und 100 cc destillirtes Wasser, destillirt — nach dem Mischen der Flüssigkeiten mit dem Pulver — bis zur Trockne und treibt das allenfalls noch in der Luft des Kolbens und im Kühler befindliche Nicotin und Ammoniak mit dem Dampfströme in die Vorlage. Das Destillat wird mit Schwefelsäure von bekanntem Gehalt titirt (ich

benutzte hierzu $\frac{1}{3}$ -Normal-Schwefelsäure) und von der verbrauchten Menge Schwefelsäure wird diejenige Schwefelsäure-Menge (in Cubikcentimetern ausgedrückt) abgezogen, welche die Nicotinbestimmung erforderte, der Rest wird auf Ammoniak umgerechnet.

Zur Controle dieser Methode machte ich vorerst eine Reihe von Ammoniakbestimmungen für sich. Da das Ammoniak, sowie das Nicotin, im Tabake wahrscheinlich an organische Säuren oder an Kohlensäure gebunden ist, wählte ich zu meinen Controlversuchen als ein gut krystallisirbares und bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtiges Salz das Chlorammonium. Ich machte mir eine Lösung von bekanntem Gehalt (10 cc derselben entsprachen 10,2 cc $\frac{1}{3}$ -Normal-Schwefelsäure = 0,3638 g Chlorammonium). Die Versuche selbst führte ich auf folgende Weise aus:

Ich mischte 20 g nicotin- und ammoniakfreies Tabakspulver mit 10 cc obiger Lösung von Chlorammonium und 10 cc alkoholischer Natronlösung von der angegebenen Concentration im Destillirkolben mit 100 cc destillirtem Wasser, destillirte bis zur Trockne und trieb die letzten Reste des in der Luft des Destillirkolbens befindlichen Ammoniaks mittelst Wasserdampfstromes in die Vorlage; im Destillate bestimmte ich das Ammoniak durch Titriren mit $\frac{1}{3}$ -Normal-Schwefelsäure; es erforderten hierbei die angewandten 10 cc Chlorammoniumlösung:

Beim 1. Versuch 10,3 cc $\frac{1}{3}$ -Normal-Schwefelsäure = 0,3668 g Chlorammonium.

"	2.	"	10,1	"	"	"	= 0,3595	"	"
"	3.	"	10,2	"	"	"	= 0,3632	"	"
"	4.	"	10,1	"	"	"	= 0,3595	"	"
"	5.	"	10,2	"	"	"	= 0,3632	"	"
"	6.	"	10,2	"	"	"	= 0,3632	"	"
"	7.	"	10,1	"	"	"	= 0,3595	"	"
"	8.	"	10,5	"	"	"	= 0,3738	"	"
"	9.	"	10,3	"	"	"	= 0,3668	"	"
"	10.	"	10,2	"	"	"	= 0,3632	"	"

Im Durchschnitt 10,2 cc $\frac{1}{3}$ -Normal-Schwefelsäure = 0,3638 g Chlorammonium.

10 cc $\frac{1}{3}$ -Normal-Schwefelsäure erforderten somit 0,3566 g Chlorammonium. Theoretisch erfordert diese $\frac{1}{3}$ -Normal-Schwefelsäure 0,3566 g Chlorammonium auf je 10 cc, es entspricht dieses 0,0119 g Ammonium (NH_4) pro 1 cc $\frac{1}{3}$ -Normal-Schwefelsäure.

Zu dieser Lösung von Chlorammonium mischte ich nun auf je 10 cc 0,3 g Nicotin, wobei nach obigen Versuchen 10 cc dieses Gemenges 0,3 g Nicotin enthielten und 4,95 cc $\frac{1}{3}$ -Normal-Schwefelsäure erforderten; die in derselben Menge Flüssigkeit anwesenden 0,3566 g Chlorammonium hin-

gegen entsprachen 10 cc $\frac{1}{3}$ -Normal-Schwefelsäure. Es entsprachen somit 10 cc dieser Lösung 4,95 cc + 10,00 cc = 14,95 cc $\frac{1}{3}$ -Normal-Schwefelsäure.

Mit dieser Lösung controlirte ich meine Nicotin- und Ammoniakbestimmungen in dem Falle, wenn diese beiden neben einander im Tabake vorkommen, auf folgende Weise. Es wurden 20 g nicotin- und ammoniakfreies Tabakspulver — welche ich auf die oben beschriebene Weise darstellte — mit 10 cc dieser Chlorammonium und Nicotin enthaltenden Lösung obiger Concentration und 10 cc alkoholischer Natronhydratlösung vermengt und in einer Papierdüte im Extractions-Apparate von Soxhlet mit Petroleumäther extrahirt, die gewonnene ätherische Flüssigkeit durch Destillation zuerst vom grössten Theil des Aethers befreit, der Rückstand mit circa 50 cc Wasser vermengt, zuerst fast bis zur Trockne abdestillirt, aus dem Rückstande das allenfalls noch darin befindliche Nicotin im Wasserdampfstrom übergetrieben und die Destillation so lange fortgesetzt, bis das Destillat sich mit ein wenig Lackmustinctur vermischt bläute. Bei meinen späteren Versuchen fand ich es bequemer, die 50 cc Wasser gleich vor dem Abdestilliren des Aethers zum Aetherextracte selbst zu giessen, ich war dann nicht genöthigt den Destillations-Apparat nach dem Abdestilliren des Aethers zu öffnen.

Ich erhielt hierbei die in folgender Tabelle enthaltenen Resultate.

Zahl der Versuche.	Vom Tabakspulver abgewogen	Das Aetherdestillat		Das wässrige Destillat		Aether + wässrig. Destillat zusammen		Die Differenz auf Procente berechnet.
		Bedurfte $\frac{1}{3}$ norm. Schwefelsäure cc	Entspricht Nicotin in Grammen	Bedurfte $\frac{1}{3}$ norm. Schwefelsäure cc	Entspricht Nicotin in Grammen	Bedurfte $\frac{1}{3}$ norm. Schwefelsäure cc	Entspricht Nicotin in Grammen	
1	20 g	0,6	0,036	5,1	0,294	5,7	0,345	+ 0,225
2	Tabakspulver auf	0,4	0,024	5,3	0,159	5,7	0,345	+ 0,225
3	obige Art	0,6	0,036	4,2	0,242	4,8	0,299	— 0,005
4	präparirt	—	—	4,7	0,271	4,7	0,288	— 0,060
5	"	—	—	5,0	0,303	5,0	0,303	+ 0,015
6	"	0,7	0,042	4,2	0,242	4,9	0,296	— 0,020
7	"	0,6	0,036	4,2	0,242	4,8	0,299	— 0,005
8	"	0,1	0,006	4,9	0,296	5,0	0,303	+ 0,015
9	"	0,1	0,006	4,8	0,299	4,9	0,296	— 0,020
10	"	0,4	0,024	4,6	0,278	5,0	0,303	+ 0,015
Durchschnitt der Versuche von Nr. 3—10						4,88	0,298	

Die in dieser Tabelle unter No. 1 und 2 angeführten Versuche wurden ganz nach Kissling's Methode derart ausgeführt, dass ich das vom Aether durch die Destillation befreite Extract mit 50 cc Natronhydratlösung mischte und die Destillation sodann im Wasserdampfstrom fortsetzte. Die übrigen Versuche führte ich jedoch nach der von mir modificirten Methode aus, also ohne Zusatz der Natronhydratlösung. Wie die in der Tabelle angeführten Resultate zeigen, sind dieselben ganz befriedigend.

Nachdem ich auf diese Weise den Nicotingehalt bestimmte, wog ich von dem auf obige Weise präparirten Tabake eine neue Portion, nämlich 20 g ab, schüttete dieselbe in einen Destillationskolben von der beschriebenen Form und Grösse, goss darauf 50 cc destillirtes Wasser und 10 cc von der obigen nicotin- und chlorammoniumhaltigen Flüssigkeit und 10 cc alkoholischer Natronhydratlösung, vermischte mit dem Pulver, destillirte die Mischung zuerst für sich beinahe bis zur Trockne, und später im Wasserdampfstrom so lange, als sich das Destillat mit Lackmустinctur bläute und titrirte dasselbe mit meiner $\frac{1}{3}$ -Normal-Schwefelsäure. Ich erhielt hierbei folgende Resultate:

1.	Versuch	erforderte	14,7 cc	$\frac{1}{3}$ -Normal-Schwefelsäure.
2.	«	«	14,6 «	«
3.	«	«	14,5 «	«
4.	«	«	14,7 «	«
5.	«	«	15,0 «	«

Im Durchschnitt . . 14,70 cc $\frac{1}{3}$ -Normal-Schwefelsäure.

Hiervon entfielen auf die 0,3 g Nicotin 4,95 cc $\frac{1}{3}$ Normal-Schwefelsäure.

Das Ammoniak des Tabakes erforderte 9,75 cc $\frac{1}{3}$ -Normal-Schwefelsäure. 1 cc dieser Säure entspricht 0,0119 g Ammonium (NH_4), die 9,75 cc der Säure entsprachen also 0,116 g Ammonium, und da diese Menge in 20 g präparirtem Tabake enthalten war = 0,58 %.

Es ist somit erwiesen, dass sich auf diese Weise sowohl das Nicotin, als auch das Ammoniak im Tabake ganz genau bestimmen lässt und dass die Gegenwart des Ammoniaks auf die Bestimmung des Nicotins nicht störend einwirkt.