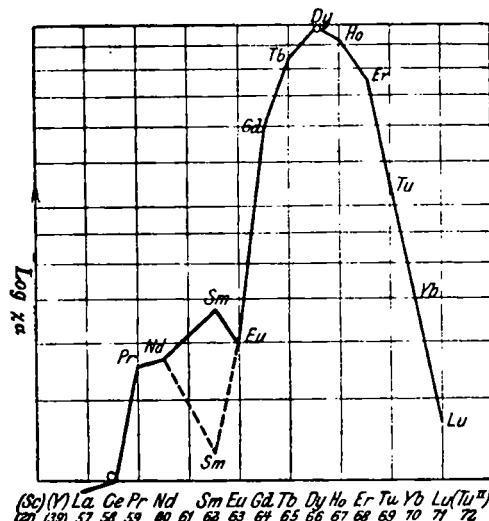


(Z_n) und Ordnungszahlen wieder¹⁴⁾, die auf Grund anderer Eigenschaften auch sonst hervortreten. Die Gruppe der seltenen Erdelemente vom Lanthan bis zum Lutetium erscheint dadurch nicht so isoliert, was besonders bei der allgemeinen Suszeptibilitäts-Atomgewichtskurve von Honda¹⁵⁾ in die Augen fällt, wenn man die dort vorhandene — von den seltenen Erdmetallen herrührende — Lücke durch die hier wiedergegebene besondere Kurve¹⁶⁾ ausfüllt. Auch



die sogenannte magnetische Reihe (beginnend mit den ferromagnetischen oder stark paramagnetischen Elementen und endigend mit den relativ stark diamagnetischen Elementen) ist nunmehr vervollständigt durch Einreihung der para- oder diamagnetischen Erdmetalle. Die bei anderen magnetischen Stoffen bereits beobachtete Beziehung zwischen Farbe und Magnetisierbarkeit findet sich auch bei den seltenen Erden wieder, insofern wenigstens die sogenannten „bunten“ Erden, wie Erbium-, Praseodym- und Neodymoxyd auch paramagnetisch sind (ebenso die gelbliche Samarererde und das schwach rosa gefärbte Europiumoxyd).

Die verschiedenen bisher geschilderten Beziehungen¹⁷⁾ zwischen magnetischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung sind nicht nur für rein magnetochemische Betrachtungen von Interesse, sondern dürften, wie schon bei den salzartigen Verbindungen ange deutet, gelegentlich für die Erforschung der Molekularstruktur, vielleicht auch der Molekülverbindungen von Bedeutung sein. Hierher gehört z. B. die Beobachtung, daß gewisse Metallhydroxyde beträchtlich stärker magnetisch sind als die zugehörigen wasserfreien Oxyde. Erstere können also nicht, wie in anderen Fällen feststeht, Hydroxyde der Metalloxyde mit wechselndem Wassergehalt sein, denn sonst müßte die Magnetisierbarkeit der betreffenden Hydroxyde erheblich geringer sein als diejenige der Metalloxyde, nämlich gleich derjenigen eines Wasser-Oxydgemisches von gleicher Zusammensetzung; es müssen folglich bestimmte chemische Verbindungen vorliegen¹⁸⁾.

[A. 211.]

Versuche zur Bestimmung des Pyridins mit Kieselwolframsäure, insbesondere bei Gegenwart von Nicotin.

Von F. MACH und F. SINDLINGER.

Mitteilung der Staatlichen Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Augstenberg
(Eingeg. 10./11. 1923.)

Die Bestimmung des Pyridins ist bisher wohl ausschließlich maßanalytisch unter Verwendung verschiedener Indicatoren durchgeführt worden¹⁹⁾. Diese Methoden versagen jedoch vielfach bei

¹⁴⁾ Vgl. E. Wedekind, Ber. d. d. Chem. Ges. 54, 253 ff. [1921].

¹⁵⁾ Wied. Ann. [4] 32, 1044 [1910].

¹⁶⁾ Das seinerzeit noch unbekannte Erdmetall der Ordnungszahl 72 wurde als paramagnetisch, und zwar als noch schwächer als Lutetium vorhergesessen; das Element 72 ist inzwischen als Homologes des Zirkoniums entdeckt und Hafnium benannt worden; magnetische Messungen desselben liegen noch nicht vor.

¹⁷⁾ Auf die organische Magnetochemie und verschiedene spezielle Beobachtungen aus der anorganischen Chemie, sowie auf die Magnetonen theorie konnte hier nicht eingegangen werden.

¹⁸⁾ Vgl. P. Hausknecht, Inaug.-Dissertation Straßburg, 1914.

¹⁹⁾ Pennoch-Morton: Journ. Amer. Soc. 24, 377; ref. Chem. Zentralbl. 1902, I, 1180. Lunge: Chem. techn. Unters. V, Aufl. III, 789. Schulze: Ber. d. D. Chem. Ges. 1887, 3391. Milbauer und Stanek: Ztschr. f. anal. Chem. 43, 215 [1904].

Anwesenheit anderer Stoffe, insbesondere dann, wenn nur kleine Pyridinmengen vorliegen. Die Fällungen des Pyridins mit Goldchlorid²⁰⁾ oder Cadmiumchlorid²¹⁾, das besonders empfohlen wird, sind an und für sich genauer, aber zu umständlich. Es lag daher nahe, die zur Fällung von Nicotin, Strychnin, Brucin und anderen Alkaloiden mit Erfolg verwendete Kieselwolframsäure auf ihre Brauchbarkeit zur Pyridinbestimmung hin zu prüfen.

Popp hat vor kurzem dargetan²²⁾, daß Pyridin mit diesem Reagens nicht ohne weiteres zu bestimmen ist. In der Tat scheinen die in seiner Arbeit angeführten Zahlen unregelmäßig zu sein, so daß ein direkter Zusammenhang der Pyridinmenge und der Niederschlagsmenge nicht ersichtlich wird. Nimmt man jedoch eine unter bestimmten Umständen gleichbleibende Löslichkeit des kieselwolframsauren Pyridins an, wodurch die Niederschlagsmengen um einen dieser Löslichkeit entsprechenden, gleich hohen Betrag zu erhöhen wären, so werden die mit Hilfe der Popp'schen Ergebnisse zu bildenden Gleichungen durchsichtiger. Es ergibt sich zunächst bei ihrer Auflösung nahezu der gleiche Wert für die bei allen Versuchen Popp's in Lösung gebliebene Menge des Pyridinsilicowolframat und ferner die Proportionalität zwischen der Menge des angewandten Pyridins und des ausgefällten Niederschlages oder seines Glührückstandes.

Wir haben nun die Fällung des Pyridins näher verfolgt und diese Verhältnisse bestätigt gefunden. Trotz der relativ hohen Löslichkeit des Niederschlages, die sich nach Popp's Versuchen und unsern Befunden ergab, erschien es nicht aussichtslos, die Bestimmung des Pyridins mit Kieselwolframsäure durchzuführen.

a) Bestimmung des Pyridins in reiner Lösung.

Das kieselwolframsaure Pyridin fällt in neutraler Lösung amorph, in schwach saurer Lösung in Form glänzender, weißer Kristallnadeln aus, die sich in Wasser und verdünnten Säuren ziemlich leicht lösen. Beim Erhitzen gehen sie ohne zu schmelzen in ein gelbgrün gefärbtes Gemisch von Kieselsäure und Wolframsäure über. Schon bei Temperaturen wenig über 120° beginnt sich die Verbindung unter Abgabe von Pyridin zu zersetzen. Aus diesem Grunde haben wir es nach einigen Versuchen auch aufgegeben, den Niederschlag als solchen nach dem Trocknen bei 120° zu wiegen (vgl. Popp), weil wir das Wiegen des *geglühten* Niederschlages für einwandfreier und praktisch einfacher halten. Die bei 120° getrocknete Substanz ergab übrigens im Mittel von 14 Bestimmungen 88,15% (87,80—88,30) Glührückstand.

Die Löslichkeit des Niederschlages wurde direkt und indirekt bestimmt:

1. Beim Behandeln einer überschüssigen Menge des bei 120° getrockneten Niederschlages mit dem Lösungsmittel durch Schütteln in einer Flasche und Abdampfen einer gemessenen Menge des Filtrates wurden von 100 ccm Wasser 78 mg, von 100 ccm 0,5%iger Salzsäure 119,4 mg Niederschlag = 105,25 mg Glührückstand gelöst.

2. Beim Schütteln einer gewogenen Menge kieselwolframsauren Pyridins mit je 100 ccm 0,5%iger Salzsäure von Zimmertemperatur gingen in Lösung: 118,8 mg Niederschlag = 104,7 mg Glührückstand.

3. Durch Fällen von 50 mg reinem Pyridin²³⁾ in verschiedenen gemessenen Mengen 0,5%iger Salzsäure mit Kieselwolframsäure und Vergleichen der Differenzen der Niederschlagsmengen mit den Differenzen der Flüssigkeitsmengen wurde gefunden, daß in 100 ccm 0,5%iger Säure 118,2 mg Niederschlag = 104,2 mg Glührückstand in Lösung bleiben, Beispiele in der Tabelle 2 auf S. 90. Dabei wurde beobachtet, daß auch bei größeren Flüssigkeitsmengen bis zu 150 ccm die Niederschlagsmengen innerhalb von 24 Stunden konstant werden.

4. Beim Erkaltenlassen einer unter Kochen mit Pyridinsilicowolframat gesättigten, 0,5%igen Salzsäure blieb in 100 ccm eine 106,2 mg Glührückstand entsprechende Menge Niederschlag in Lösung.

Die Löslichkeit des Pyridinsilicowolframat betrug daher in 100 ccm 0,5%iger Salzsäure:

$$\begin{array}{l} \text{nach 1.: } 105,25 \text{ mg,} \\ \text{, } 2.: 104,7 \text{ mg,} \\ \text{, } 3.: 104,2 \text{ mg,} \\ \text{, } 4.: 106,2 \text{ mg,} \end{array} \left| \begin{array}{l} \text{im Mittel } 105,1 \text{ mg.} \end{array} \right.$$

Der geringe Unterschied der Löslichkeitswerte der vorstehenden Versuche deutet darauf hin, daß sich auch in kalter Salzsäure rasch

²⁰⁾ François: Comp. rend. de l'Acad. d. sciences 137, 328 [1903]; ref. Chem. Zentralbl. 1903, II, 742.

²¹⁾ Lunge: III, 736.

²²⁾ Chem. Ztg. 46, 1001 [1922].

²³⁾ Es wurde ein Pyridin puriss. von Merck verwendet, das nach der Titration 99,88%ig war.

eine gesättigte Lösung bildet, so daß man mit einem konstanten Löslichkeitsfaktor rechnen darf.

Neben der Menge der Fällungsflüssigkeit war es vor allem auch das Volumen der zum Auswaschen des Niederschlages zu verwenden den Salzsäure, die seine Menge veränderte.

Der Einfluß der Waschsäure wurde daher durch Auswaschen der gleichen, jeweils 50 mg Pyridin entsprechenden Niederschlagsmenge mit 10, 15, 20, 25, 40 und 50 ccm der 0,5%igen Salzsäure ermittelt. Die Fällung wurde dazu in gleicher Weise in je 100 ccm (mit Einschluß von 10 ccm 10%iger Kieselwolframsäure) ausgeführt:

Tabelle 1.

Volumen der Waschflüssigkeit ccm	Glührückstand mg	Differenzen für 10 ccm mg
0	345,5 (graphisch ermittelt)	8,5
10	339,0	7,6
15	335,2	5,4
20	332,5	6,8
25	329,1	4,5
40	322,4	4,6
50	317,8	

Die Differenzen schwanken nur so wenig, daß ihre Unterschiede für die praktische Auswirkung nicht zur Geltung kommen, zumal 1 mg Niederschlag nur 0,12 mg Pyridin entsprechen.

Nach hierauf bezüglichen Versuchen kann man aber mit geringen Mengen Waschsäure auskommen, so daß es richtig sein dürfte, den bei Verwendung von 0—20 ccm Waschflüssigkeit ermittelten Faktor in die Berechnung einzusetzen. Für 10 ccm Waschflüssigkeit ist demnach eine Korrektur von rund 6 mg anzubringen, während für die in 100 ccm Fällungsflüssigkeit gebliebene Pyridinmenge 105 mg Glührückstand, zusammen also 111 mg zu addieren sind.

Nach diesen Befunden wurde die eigentliche Bestimmung in der Weise ausgeführt, daß 85—100 ccm der mit Salzsäure und Wasser auf einen Säuregehalt von 0,5% eingestellten Pyridinlösungen mit 10%iger Kieselwolframsäure in der Kälte gefällt (10 ccm für je 50 mg Pyridin), das Gemisch etwa 15 Minuten gerührt und alsdann nach 18 stündigem Stehen auf Asbest-Goochtiegel filtriert wurde. Der spez. schwere Niederschlag wurde durch öfteres Zurückgeben des Filtrats in das Fällungsgefäß völlig auf das Filter gespült und durch Aufgießen von genau 10 ccm 0,5%iger Salzsäure gewaschen. Dabei wurde die Verbindung mit der Saugpumpe gelöst, jeweils 2—3 ccm der Säure aufgespritzt und abgesaugt^{a)}. Bei nicht zu großen Niederschlagsmengen und zu dicker Asbestschicht ist dadurch die Kieselwolframsäure bis auf zu vernachlässigende Spuren entfernt. Die Tiegel werden bis zur Trocknung mit kleiner Flamme, alsdann mit Vollgas auf dem Teklubrenner 10 Minuten lang erhitzt. Nach dem Erkalten wird gewogen.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Werte sind in der Tabelle 2 verzeichnet.

Als Umrechnungsfaktoren ergeben sich aus den Zahlen der Tabelle 2 die Werte: 0,111 bei Fällung von 50 mg Pyridin

0,1125 " " 100 " "

0,1129 " " 150 " "

100 Teile korrigierter Glührückstand entsprechen demnach 11,22 Teile Pyridin. Auf ein Molekül $\text{SiO}_2 \cdot 12 \text{WO}_3 = 2844$ berechnen sich danach 4 Moleküle Pyridin = 316. Für den bei 120° getrockneten Niederschlag (s. die Werte auf S. 89) ergibt sich die Formel $4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Zur genaueren Festlegung der Fällungsbedingungen haben wir noch den Einfluß der außerdem in Betracht kommenden Faktoren, nämlich Temperatur der Fällungsflüssigkeit, Sättigungsdauer, Säurekonzentration und Art der Säure näher verfolgt.

Die Löslichkeit steigt mit erhöhter Temperatur sehr stark an, so daß Mengen unter 150 mg Pyridin in 100 ccm 0,5%iger Salzsäure durch Erwärmen leicht in Lösung gebracht werden können. Der Anstieg erfolgt aber nach unseren Versuchen zwischen 15—25° noch so langsam, daß für die innerhalb dieses Temperaturintervalls ausgeführten Fällungen keine besondere Korrektur nötig ist.

Von einer Fällung in wässriger Lösung haben wir trotz der geringeren Löslichkeit des kieselwolframsauren Pyridins abgesehen, da der Niederschlag erst nach längerer Zeit vollständig und dann in

^{a)} Zur genauen Einhaltung des Volumens fanden wir einen kleinen Spritzenflasche eingerichteten Meßzylinder geeignet.

Tabelle 2.

Angewandt Pyridin mg	Volumen der Fällungs- flüssigkeit = f ccm		Wasch flüssigkeit = w ccm	Glührückstand in mg	
	Gefunden = g mg	Berechnet nach der Formel g + 1,05 f + 0,6 w ⁷			
50	55	445,0	10	381,0	445,0
50	58	452,2	10	385,2	452,2
50	60	451,5	10	382,5	451,5
50	64	448,0	10	374,5	448,0
50	66	449,6	10	374,2	449,6
50	100	452,0	10	341,9	452,0
50	105	450,7	10	334,7	450,7
50	105	450,5	10	334,5	450,5
50	105	451,2	10	335,2	451,2
50	115	449,6	10	322,6	449,6
50	210	449,4	10	223,4	449,4
100	105	889,2	10	773,2	889,2
100	105	889,4	10	773,4	889,4
100	105	889,5	10	773,5	889,5
100	205	889,1	10	668,1	889,1
150	105	1326,0	10	1210,0	1326,0
150	105	1330,6	10	1214,6	1330,6

amorpher, schwer filtrierbarer Form ausfällt. Auch bei der Ausfällung in 0,5%iger Salzsäure wurde, ebenso wie bei der Löslichkeitsbestimmung des Niederschlags, beobachtet, daß die Niederschlagsmenge von der Zeit abhängig ist, während der die Säure einwirken kann. Nach einer Einwirkungsdauer von etwa 15 Stunden tritt jedoch Konstanz ein.

Die Abhängigkeit der Menge des Niederschlags oder des Glührückstandes von dem Volumen der Flüssigkeit und der Einwirkungszeit ergibt sich aus nachstehender Tabelle.

Tabelle 3.
Fällung von 50 mg Pyridin in 0,5%iger Salzsäure.

Volumen der Fällungsflüssigkeit ccm	Glührückstand		Glührückstand korrigiert mg
	Niederschlag nach 15 Min. langem Stehen filtriert mg	Niederschlag nach 18 stündigen Stehen filtriert mg	
55	378,5	385,5	449,3
100	334,0	339,5	450,5
105	329,0	334,3	450,3
115	315,0	323,0	450,0
135	297,0	302,5	450,5
145	282,0	292,0	449,0
200	218,0	224,1	451,1

Weitere Versuche haben ergeben, daß bei einer Flüssigkeitsmenge von 100—150 ccm (mit bis zu 150 mg Pyridin) beim Stehenlassen während 18 Stunden Gewichtskonstanz erreicht ist.

Bei erhöhter Säurekonzentration erhöht sich die in Lösung bleibende Menge gleichmäßig, wie aus den nachstehenden Zahlen hervorgeht. Dabei wurden 50 mg Pyridin in 110 ccm Flüssigkeit gefällt und nach 15 Min. langem Rühren sofort abfiltriert.

Tabelle 4.

Säurekonzentration %	Glührückstand	
	gewogen mg	in Lösung geblieben mg
0,2	348,2	101,8
0,5	328,7	121,3
1,0	292,4	157,6
1,5	259,0	191,0
2,0	214,2	235,8

Bei einer Säurekonzentration von etwa 5% wird unter den oben angegebenen Verhältnissen keine Fällung mehr erfolgen. Wir haben auch, insbesondere bei geringen Pyridinmengen beobachten können, daß offenbar zunächst eine Übersättigung eintritt, da kein Niederschlag ausfällt, auch wenn die Lösung in 100 ccm mehr als 120 mg

⁷⁾ Nach den vorhergehenden Ausführungen sind für 1 ccm Fällungsflüssigkeit 1,05, für 1 ccm Waschflüssigkeit 0,6 mg zu addieren. Ist das Volumen f bzw. w, so ergibt sich als Korrekturwert $1,05 f + 0,6 w$.

kieselwolframsaures Pyridin enthält. Aus diesen Lösungen scheidet sich aber nach einigem Stehen und auch bei dem von uns angewandten Durchröhren alsbald der Niederschlag aus.

Die Fällung in schwefelsaurer Lösung verläuft in gleicher Weise wie bei Salzsäure; der Löslichkeitsfaktor ist nahezu derselbe^{9).}

b) Bestimmung von Pyridin neben Nicotin.

1. Trennung von Pyridin und Nicotin durch Destillation in essigsaurer Lösung.

Nachdem die Möglichkeit der quantitativen Bestimmung des Pyridins mit Kieselwolframsäure erwiesen war, wurde die für die Praxis bei Untersuchung von Tabakextrakten nicht unwichtige Trennung des Pyridins von Nicotin näher geprüft.

Die bisher bekanntgewordenen Verfahren zur Untersuchung von pyridinhaltigen Nicotinpräparaten begnügen sich damit, das Pyridin zu entfernen und alsdann das Nicotin durch Titration, Polarisation oder Fällung zu bestimmen. Leon Surre⁹⁾ destilliert aus dem Gemisch von Pyridin und Nicotin das Pyridin und die Hauptmenge des Nicotins ab und bestimmt darin das Nicotin polarimetrisch. Den Rest des Nicotins ermittelt er durch Titration. Emery¹⁰⁾, sowie Bertrand und Javillier¹¹⁾ polarisieren ebenfalls nach Destillation oder Ätherextraktion. Auch Toth¹²⁾ empfiehlt diese Methode bei Gegenwart von Pyridin und Ammoniak, da diese Stoffe durch Kieselwolframsäure nicht gefällt würden. Fryer¹³⁾ trennt Pyridin und Nicotin durch fraktionierte Destillation und verwendet die Refraktion zur Unterscheidung. Rasmussen¹⁴⁾ empfiehlt die von Pontag und Thomas angegebene Destillation mit Essigsäure und Wasserdampf zur Trennung von Pyridin und Nicotin. Aber auch Rasmussen bestimmt lediglich das Nicotin.

Nach unseren früheren Erfahrungen liefert die Titration von Destillaten, die verschiedene Alkaloide enthalten, wenig befriedigende Werte; wir haben uns deshalb ausschließlich der Trennung mittels Essigsäure und Dampf zugewandt. Da Rasmussen's Folgerungen nicht überzeugten, und er auch lediglich das Nicotin quantitativ ermittelte, wurden einige Trennungsversuche angestellt, bei denen das Pyridin in der oben angeführten Weise bestimmt wurde. Es ergab sich, daß die Rasmussen'sche Arbeitsweise nur bei Vorhandensein geringer Pyridinmengen (0,1—0,2 g) geeignet ist. Ist mehr Pyridin vorhanden, so genügt das Abdestillieren von 150 ccm (vgl. Rasmussen) nicht zur Entfernung des Pyridins. Wird aber mehr destilliert, so tritt das auch vom Autor selbst beobachtete Übergehen des Nicotins ein. Die Ursache ist darin zu suchen, daß die von Rasmussen angegebene Menge Essigsäure nach dem Abdestillieren von 150 ccm zum größten Teil schon mit übergegangen ist, und der Rest zur Bindung des Nicotins nicht mehr ausreicht. Es ist deshalb nötig, die abdestillierte Säuremenge durch ständiges Zutropfenlassen frischer Essigsäure zu ergänzen. Außerdem empfiehlt es sich, zur sicheren Bindung etwa mechanisch übergerissenen Nicotins einen mit 5 ccm Essigsäure und 20 ccm Wasser beschickten, zum Sieden erhitzten Kolben als Waschflasche zwischenzuschalten. Bei der Bestimmung des Nicotins (nach der Essigsäure-Dampfdestillation) wird der Inhalt dieses Kolbens zur Hauptmenge des Nicotins zurückgespült; falls man sich scheut, den noch heißen Kolben aus der Apparatur herauszunehmen, wird sein Inhalt ebenfalls alkalisch gemacht. Man treibt dann das Nicotin nach Zusatz von Lauge in üblicher Weise mit Dampf über, fängt das Destillat in einem mit 50 ccm 10%iger Salzsäure beschickten Literkolben auf, fällt einen gemessenen Anteil mit Kieselwolframsäure, läßt 15 Stunden stehen, filtriert durch Goochiegel, wäscht mit 20—30 ccm 0,5%iger Salzsäure, glüht und wiegt. Niederschlag · 0,1139 = Nicotin.

Das Pyridin, das sich im Destillat der Essigsäure-Dampfdestillation befindet, kann in dieser Lösung nicht direkt mit Kieselwolframsäure bestimmt werden; die Essigsäure beeinflußt die Löslichkeit stark und auch das beim Neutralisieren der Säure entstehende Natriumacetat stört. Man muß deswegen das Pyridin einer zweiten Destillation aus stark alkalischer Lösung unterwerfen. Besondere Versuche haben ergeben, daß Pyridin auf diese Weise restlos übergetrieben werden kann.

⁹⁾ Wir haben diese Fällung aus besonderen Gründen genau verfolgt, sehen aber der Raumersparnis wegen von einer Wiedergabe der Versuchswerte ab.

¹⁰⁾ Ann. Falsif. 4, 331; ref. Ztschr. f. anal. Chem. 52, 125 [1913].

¹¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 26, 1113—19; ref. Chem. Zentralbl. 1904, II, 1347.

¹²⁾ Ann. Chim. anal. appl. 16, 251—56; ref. Chem. Zentralbl. 1911, II, 910.

¹³⁾ Chem.-Ztg. 1912, 938.

¹⁴⁾ Analyst. 44, 363—89; ref. Chem. Zentralbl. 1920, II, 315.

¹⁵⁾ Ztschr. f. anal. Chem. 1916, 81—133.

Es wurden nach dem Übertragen von 100 bzw. 200 ccm aus 250—500 ccm Flüssigkeit im Destillat gefunden: bei Anwendung von 50 mg Pyridin im Mittel von vier Versuchen 49,90 mg (49,8—50,1) 100 " " " " 99,90 " (99,7—102,5) 200 " " " " 198,98 " (196—201,9)

Bei größeren Pyridinmengen (über 0,15 g) müssen größere Flüssigkeitsmengen destilliert werden. In allen Fällen, und auch besonders dann, wenn das Pyridin in sehr verdünnter Lösung vorliegt, destilliert man so, daß in 100 ccm Destillat etwa 100 mg Pyridin vorhanden sind. Dabei ist zu beachten, daß die vorgelegte Säure (25 ccm 20%ige Salzsäure) das übergehende Pyridin auch wirklich festhält, weshalb man dafür zu sorgen hat, daß das Pyridin anfangs nicht zu rasch destilliert, und der Vorstoß des Kühlers in die Säure eintaucht, was später unnötig wird. Je nach der zu erwartenden Pyridinmenge destilliert man 500—1000 ccm aus einem etwa 1/2 Liter fassenden, mit starker Natronlauge und einigen Siedesteinen beschickten Rundkolben, in den man durch einen Tropftrichter die 200 ccm übersteigende Menge Pyridindestillat entsprechend dem Übergehen der Flüssigkeit nachfließen läßt. Dabei empfiehlt es sich, wie bei der Nicotindestillation, zur Vermeidung des Überspritzens von Lauge den Kissling'schen Aufsatz zu verwenden. Die Bestimmung des Pyridins geschieht alsdann im Destillat durch Fällen einer etwa 50—100 mg Pyridin enthaltenden Destillatmenge (= 100 ccm) mit Kieselwolframsäure wie oben angegeben. Auf diese Weise wurden bei Nicotin-Pyridingemischen folgende Ergebnisse gefunden:

Tabelle 5.

Versuch	I	II	III	IV	V
Pyridin	angewandt	2,3086	1,0000	1,0000	1,0000
	gefunden	2,2960	0,9989	0,9989	1,0012
	(korrigiert)	0,4431	0,8656	0,6483	0,6483
Nicotin	angewandt	0,4392	0,8606	0,6456	0,6480
	gefunden	0,4392	0,8606	0,6456	0,6480
					0,1338

Dazu ist zu bemerken, daß jeweils die gesamten Mengen von 0,5—2,3 g Pyridin destilliert wurden.

Zur Prüfung des Verfahrens an einem Tabakextrakt wurden je 10 g Extrakt mit 2 g Pyridin versetzt.

Gefunden vor dem Pyridinzusatz: 0,586 g Nicotin (in 10 g Extrakt) " nach " : 0,581 g " , 1,9088 g Pyridin.

Nach Ausführung der beschriebenen Versuche erschien es uns wissenschaftlich, wie sich Gemische von Pyridin und Nicotin bei der Fällung mit Kieselwolframsäure verhalten.

Tabelle 6.

Angewandt (100 ccm Lösung)			Gefunden (Gesamtalkaloid)	
Pyridin mg	Nicotin mg	Gesamtalkaloid mg	direkt mg	korrigiert mg
56,50	10,88	67,4*	54,20	67,80
50,00	16,70	66,70	53,15	66,20
50,00	32,38	82,68	70,60	83,32

Die Zahlen der 4. Spalte wurden erhalten durch Multiplizieren des Glührückstandes mit dem Mittelfaktor 0,1130, die der 5. Spalte durch Addieren der aus dem Flüssigkeitsvolumen und dem Löslichkeitsfaktor des Pyridinsilicowolframatess erhaltenen, in Lösung bleibenden Pyridinmenge zu den Werten der Spalte 4. Sind die in 100 ccm enthaltenen Pyridinmengen kleiner als 30 mg, so muß die Lösung zuvor konzentriert werden¹⁵⁾. Die Berechnung des Gesamtalkaloides aus dem Niederschlag mit Kieselwolframsäure liefert nur richtige Werte, wenn das Mengenverhältnis von Pyridin und Nicotin bekannt ist. Der mittlere Faktor 0,1129 (für Nicotin 0,1139, für Pyridin 0,1119) ist nur dann ganz genau, wenn die Mischung gleiche Teile Pyridin und Nicotin enthält. Immerhin ist es auch bei einem Verhältnis von 5:1 noch möglich, mittels des Faktors 0,113 den Gesamtalkaloidgehalt bis auf etwa 1% genau zu berechnen.

2. Entfernung des Pyridins durch Herauslösen des Silicowolframatess.

Nach Feststellung der Möglichkeit, Nicotin und Pyridin nebeneinander zu bestimmen, haben wir versucht, eine rasche, zur an-

¹⁵⁾ Nach den vorangehenden Ausführungen bleiben bei Fällungen in 100 ccm 105 mg Glührückstand = 11,75 mg Pyridin in Lösung. Bei den dann noch zur Ausfällung kommenden kleinen Pyridinmengen wird die Bestimmung ungenau.

nähernden Ermittlung des Verhältnisses geeignete Arbeitsweise aufzufinden. Wir haben dazu zunächst die erhebliche Löslichkeit des kieselwolframsauren Pyridins in 0,5%iger Salzsäure bei erhöhter Temperatur benutzt. Das Gemisch von Pyridin und Nicotin wurde zu diesem Zweck wie üblich mit Kieselwolframsäure gefällt, alsdann zum Sieden erhitzt und der zurückbleibende Niederschlag durch Goochtiegel abfiltriert. Das Filtrat wurde in einem geeigneten Gefäß aufgefangen, wieder gekocht, abermals über den Niederschlag filtriert, so daß schließlich die ganze Niederschlagsmenge auf das Filter gespült und außerdem wiederholt mit der heißen Flüssigkeit gewaschen wurde. Das Filtrat wird zunächst in einem Kölbchen aufgefangen, danach in ein Becherglas übergespült. Nach dem Wechseln der Vorlage wird mit etwa 20–30 ccm 0,5%iger Salzsäure wie beim Nicotin ausgewaschen, geglättet usw. Das Filtrat (ohne die Waschflüssigkeit) wird nach der für Pyridin angegebenen Arbeitsweise (s. S. 89) behandelt. Die hierbei in Lösung bleibende Menge Pyridinsilicowolframat entspricht nach den oben erwähnten Versuchen einem Glührückstand von 105 mg für jeweils 100 ccm, was bei der Berechnung zu berücksichtigen ist. Es hat sich nun ergeben, daß bei der Behandlung mit heißer 0,5%iger Salzsäure auch das Nicotinsilicowolframat etwas löslich ist, sowie daß seine Löslichkeitsfaktoren in kalter und heißer Flüssigkeit verschieden sind. Beim Erhitzen unter den oben angeführten Umständen gehen nach diesen Versuchen in 100 ccm 2,9 mg Nicotin in Lösung; beim Abkühlen scheiden sich davon aber nur 2,32 mg wieder aus. Das für Pyridin berechnete Ergebnis ist somit um 2,32 mg zu vermindern, das der Nicotinbestimmung um 2,9 mg zu erhöhen.

Tabelle 7.

Versuch	I mg	II mg	III mg	IV mg	V mg
Pyridin angewandt	99,2	50,00	50,00	50,00	100,00
	gefunden (korrigiert)	99,2	49,95	50,30	49,80
Nicotin angewandt	—	—	12,94	32,35	26,94
	gefunden (korrigiert)	—	—	12,86	32,10
					26,60

3. Entfernung des Pyridins durch Verdünnen der Fällungsflüssigkeit.

Da die Löslichkeit des kieselwolframsauren Pyridins auch in kalter 0,5%iger Salzsäure sehr beträchtlich ist, während das Nicotinsilicowolframat sich kaum löst, wurde versucht, das Lösungsgemisch von Pyridin und Nicotin so weit mit 0,5%iger Salzsäure zu verdünnen, daß das Pyridin nach dem Zusatz des Fällungsmittels überhaupt nicht ausfiel. Die in Lösung gehende Menge Nicotin beträgt in diesem Falle nur 0,1 mg für 100 ccm. Bei Fällung eines Pyridin-Nicotingemisches in insgesamt 500 ccm Flüssigkeit mit 0,5%iger Salzsäure ergab sich:

Tabelle 8.

Versuch	I mg	II mg
Pyridin angewandt	28,30	56,6
Nicotin angewandt	5,42	10,84
Nicotin gefunden (korrigiert)	5,46	10,85

Die unter b) 2. und 3. beschriebenen Verfahren können dazu dienen, den Gehalt an Pyridin und Nicotin annähernd zu ermitteln und erleichtern die Einhaltung der für die eigentliche Bestimmung vorgeschriebenen Konzentrationsbedingungen.

Auf Grund unserer Versuche empfehlen wir daher bei Nicotinpräparaten, die pyridinhaltig oder des Pyridinzusatzes verdächtig sind, folgende Arbeitsweise: Zunächst destilliert man zur Vorprüfung 5–10 g des Präparates (mit bis zu 10% Alkaloid) mit 20 ccm Wasser und 30 ccm 30%iger Natronlauge im Dampfstrom, fängt das Destillat (etwa 950 ccm) in 50 ccm 10%iger Salzsäure auf, destilliert aus 100 ccm des zum Liter aufgefüllten Destillates mit Natronlauge einige Kubikzentimeter und prüft auf Pyridin¹⁶⁾. Auf diese Weise kann

¹⁶⁾ Die Prüfung geschieht einfach durch den Geruch der mit einem Tropfen Natronlauge alkalisch gemachten Flüssigkeit, oder durch allmähliches Neutralisieren dieser Lösung mit Salzsäure. Der Nicotingeruch tritt in annähernd neutraler Lösung zurück, so daß das Pyridin leicht erkannt wird.

man noch 0,02–0,05 mg Pyridin neben Ammoniak und Nicotin erkennen. Ist Pyridin nachweisbar, so fällt man 100 ccm Destillat mit Kieselwolframsäure (Fällung I) und bringt das Pyridin, wie unter b) 2. beschrieben, durch Kochen in Lösung. Der zurückgebliebene Niederschlag ermöglicht die Berechnung des Nicotins. Für ein Gesamtvolume von 100 ccm gilt:

$$\text{Glührückstand (in mg)} \cdot 0,1139 + 2,9 = \text{Nicotin (in mg)}.$$

Im Filtrat der Fällung I scheidet sich das Pyridin aus, falls genügende Mengen vorhanden sind. Bei Anwesenheit von Nicotin gilt für ein Volumen von 100 ccm:

$$[\text{Glührückstand (in mg)} + 105] \cdot 0,112 - 2,3 = \text{Pyridin (in mg)}.$$

Fällt kein Niederschlag aus, und ist Pyridin nachweisbar, so muß eine entsprechend größere Menge des Präparates destilliert werden. Statt der Trennung durch Kochen kann man auch 100 ccm Destillat auf 500–1000 ccm (für 50–100 mg Pyridin) verdünnen und mit Kieselwolframsäure wie unter b) 3. angegeben, fällen. Für 500 ccm Fällungsflüssigkeit gilt:

$$\text{Glührückstand (in mg)} \cdot 0,1139 + 0,5 = \text{Nicotin (in mg)}.$$

Nachdem man nun so das ungefähre Mengenverhältnis der Basen kennt¹⁷⁾, kann man für die eigentliche Bestimmung die Pyridinmenge in geeigneter Weise einstellen. Aus oben erwähnten Gründen sollen in 100 ccm der Fällungsflüssigkeit etwa 50–100 mg Pyridin vorhanden sein. Eine dieser Menge entsprechende Einwage des Präparates destilliert man mit etwa 30 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig aus einem für Dampfdestillation geeigneten und mit Tropftrichter versehenen 500 ccm-Kolben, der durch einen Kisslingischen Aufsatz mit dem oben erwähnten Waschkolben, dieser ebenfalls durch einen Aufsatz mit einem stark wirkenden Kübler und der mit etwas Wasser beschickten Vorlage verbunden ist. Aus dem Tropftrichter setzt man ein Gemisch von 25 ccm Eisessig und 25 ccm Wasser während des Destillierens allmählich zu¹⁸⁾. Nach dem Zusammenfügen des Apparates leitet man zunächst langsam Wasserdampf ein, wobei die beiden Essigsäure enthaltenden Kolben so erhitzt werden, daß das Flüssigkeitsvolumen in ihnen gleichbleibt. Nach etwa 20 Minuten vom Beginn der Destillation kann man den Wasserdampfstrom verstärken und auch die Kolben stärker erhitzten. Für Pyridinmengen bis zu 2,5 g muß etwa 1 l Flüssigkeit destilliert werden. Im Destillationsrückstand ermittelt man nach dem Alkalischmachen das Nicotin durch Destillation mit Wasserdampf und Fällung mit Kieselwolframsäure, im Destillat das Pyridin in der früher beschriebenen Weise.

Aus dem so gefundenen Mengenverhältnis der beiden Basen kann man außerdem den richtigen Faktor F¹⁹⁾ für die Gesamtalkaloidbestimmung mittels Kieselwolframsäure und damit aus der Fällung des Destillates der Gesamtalkaloide die Summe der beiden Basen zur Kontrolle berechnen.

Das vorstehende Verfahren ermöglicht die Trennung von Nicotin und Pyridin auf nicht gerade einfache Weise, was bei der nahen Verwandtschaft der beiden Körper nicht verwunderlich ist. Auch haben wir die dem Verfahren anhaftenden Schönheitsfehler (Löslichkeitsfaktoren) durchaus nicht übersehen. Wenn wir uns trotzdem zur Veröffentlichung entschlossen haben, so geschah dies deshalb, weil die gestellte Aufgabe mittels der bisher bekanntgewordenen Verfahren nicht zu lösen ist, sofern die Pyridinbestimmung direkt ausgeführt werden soll. Die Bestimmung des Pyridingehaltes aus der Differenz des Gesamtalkaloidgehaltes und des gefundenen Nicotins ist durchaus problematisch, da der Gesamtalkaloidgehalt ohne Kenntnis der Mengenverhältnisse von Nicotin und Pyridin nicht richtig zu berechnen ist. Außerdem hat die Aufklärung der Löslichkeits- oder Fällungsverhältnisse von Pyridin mit Kieselwolframsäure die Nachprüfung der eigentlichen Trennungsmethode von Nicotin und Pyridin erlaubt.

Wir erkennen den Mangel des Verfahrens — beruhend auf dem relativ hohen Löslichkeitsfaktor des Pyridinsilicowolframates — nicht. Trotzdem glauben wir annehmen zu können, daß die von uns vorgeschlagene Arbeitsweise bei sachgemäßem Gebrauch praktisch zufriedenstellende Werte liefern wird, und zwar besonders deshalb, weil sich das Pyridin durch die Essigsäuredestillation von anderen Basen leicht trennen läßt, und die Bestimmung daher in reinen Lösungen erfolgen kann.

¹⁷⁾ Die Ausführung der Gesamtalkaloidbestimmung durch Fällung im Natronlaugedestillat ist ebenfalls empfehlenswert.

¹⁸⁾ Es ist besonders darauf zu achten, daß bis zum Schluß des Verfahrens Essigsäureüberschuß vorhanden ist.

¹⁹⁾ $F = \frac{N}{N+Py} \cdot 0,1139 + \frac{Py}{N+Py} \cdot 0,1119$, wo bei N und Py den Gehalt an Nicotin und Pyridin in mg oder Prozent bedeuten.