

bis 47,7%) wie Außenrauch (50,4 bis 52,6%). Sonach wird beim Glimmen der Zigarette die Verteilung des Nicotins zwischen Außen- und Innenrauch durch die von Lehmann nicht in Betracht gezogene Glimmdauer bestimmt, und zwar gelangt desto mehr Nicotin in den Innenrauch, je rascher das Glimmen vor sich geht. Was die Verteilung des Ammoniaks betrifft, kann aus den mitgeteilten Daten entnommen werden, daß im Innenrauch — unabhängig von der Glimmdauer — immer weniger Ammoniak sich befindet (7,27% des Rauchammoniaks) als im Außenrauch (73 bis 93%).

Da die drei Tabake (Nr. 1, 4, 5) mit einem mittleren NH_3 -Gehalt von 0,23% im Innenrauch im Mittel 11% des Gesamtammoniaks und die zwei Tabake (Nr. 2, 3) mit einem mittleren NH_3 -Gehalt von 0,85% im Innenrauch im Mittel 27% des Gesamtammoniaks enthalten (also 2,5mal soviel), so kann daraus gefolgert werden, daß das in dem Tabak vorhandene, leicht abspaltbare Ammoniak vorzugsweise in den Außenrauch, das in

der Glühzone durch Zersetzung der Eiweißstoffe gebildete Ammoniak größtenteils in den Innenrauch überzugehen scheint.

Zusammenfassung.

1. Es gelangen im Mittel 93,5% des Nicotins aus den Zigaretten in die Gesamtrauchmenge (Innen- und Außenrauch).
2. Die Verteilung des Nicotins in Innen- und Außenrauch hängt von der Glimmdauer der Zigarette ab; je rascher das Verglimmen vor sich geht, um so mehr Nicotin gelangt in den Innenrauch (bei 9 min 49,6%, bei 5 min 87,4%).
3. Der Ammoniakgehalt des Zigarettenrauches (1,08 bis 1,68%) ist in jedem Falle größer als der Ammoniakgehalt des Tabaks (0,21 bis 0,88%).
4. Der größte Teil des Ammoniaks (73 bis 93%) entfällt, unabhängig von der Glimmdauer, auf den Außenrauch. [A. 47.]

Die maßanalytische Bestimmung von organisch gebundenem Chlor und Brom.

Von Dr. M. OESTERLIN,

Chemische Abteilung des Instituts für Schiffs- und Tropenkrankheiten, Hamburg.

(Eingeg. 1. Juli 1932.)

Den verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Chlor und Brom in organischer Substanz hat vor kurzem F. Vieböck¹⁾ eine weitere hinzugefügt. Er geht auf das bekannte Verfahren von Baubigny und Chavanne zurück, indem er die Substanz mit silberhaltiger Kaliumdichromat-Schwefelsäure verbrennt. Das entstehende Halogen (plus Halogenoxyden) wird in neutraler Wasserstoffperoxydlösung aufgefangen und die nach Gleichung $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \text{O}_2$ entstehende Salzsäure azidimetrisch mit $\frac{n}{100}$ -Lauge und Methylrot als Indikator zurücktitriert.

Das Verfahren ist gut und liefert recht befriedigende Werte. Es kommt allerdings nur dann in Frage, sofern bei der Verbrennung der Substanz keinerlei saure Gase oder Dämpfe entstehen. Dadurch erfährt die Methode eine bedauerliche Einschränkung. Schon m-Chlornitrobenzol zeigt geringfügige Abweichungen vom theoretischen Werte, und die Analysenfehler wachsen sehr stark mit steigendem Gehalt an Nitrogruppen.

Entsprechend unserem Arbeitsgebiete war gerade eine Mikrohalogenbestimmung in Alkaloidsalzen von großem Nutzen. Und da diese Alkaloide zumeist als Nitrate, Chloride, Pikrate usw. besonders zweckmäßig vorliegen, konnte die Methode von Vieböck in allen diesen Fällen nicht gebraucht werden. Es wurde darum ein Verfahren ausgearbeitet, welches gestattet, analog der Methode von Carius, Halogen in beliebig organischer Bindung einwandfrei zu bestimmen.

Die Verbrennung der Substanz mit Kaliumdichromat-Schwefelsäure erwies sich als durchaus günstig. Die quantitative Absorption des entstehenden Halogens soll nach Vieböcks Angaben Schwierigkeiten machen. Bei Benutzung einer konzentrierten Hydrazinhydratlösung gewährleistet jedoch der über der Flüssigkeit stehende Hydrazindampf eine quantitative Umsetzung. Die bei der Verbrennung entstehende Kohlensäure erzeugt zwar einen ziemlich dichten Nebel von Hydrazin-carbonat; doch läßt sich dieser in zwei angeschlossenen Waschgefäßen mit Wasser vollständig absorbieren. Es wurde anfangs versucht, die Absorptionsverhältnisse dadurch zu verbessern, daß der Hydrazinlösung wenige Tropfen wässriger Saponinlösung zugesetzt wurden, um

durch die Schaumbildung ein zu rasches Abströmen der Gase zu verhindern. Wenn man jedoch dafür sorgt, daß die Gasgeschwindigkeit in geordneten Grenzen bleibt, ist auch diese Vorsichtsmaßregel unnötig.

Zur Bestimmung des ionogen vorliegenden Halogens kam vor allem die Methode von Votocek²⁾ in Frage. Die salpetersaure Lösung wird mit Merkurisalzlösung titriert unter Benutzung von Nitroprussidnatrium als Indikator. Das zugesetzte Mercuri-ion erzeugt mit dem vorliegenden Halogenion kaum dissoziiertes Mercurichlorid. Ist alles Halogen gebunden, so entsteht mit Nitroprussidnatrium eine außerordentlich deutliche Trübung von Nitroprussidquecksilber. Diese Trübung ist bei Verwendung von $\frac{n}{100}$ -Lösungen sehr genau festzustellen. Allerdings benötigt man einen kleinen Überschuß der Mercurilösung. Da aber das Endvolumen nach der Titration, die Konzentration des Indikators und die Konzentration der Titrationsflüssigkeit immer annähernd gleich sind, so ist auch der notwendige Überschuß an Mercuri-ion immer gleich groß. Er beträgt bei einem Endvolumen von 30 bis 40 cm³ 0,05 cm³. Dieser Wert ist also vom Titrationsergebnis in Abzug zu bringen. Die Genauigkeit der Titration selbst beträgt bei Verwendung von $\frac{n}{100}$ -Lösungen 0,05 cm³. Rechnet man mit durchschnittlich 2 mg vorliegenden Halogens, so lassen sich diese also auf 1% genau bestimmen. Bei einem Halogengehalt von 20% der Substanz beträgt der Fehler demnach etwa 0,2%.

Wie aus den Beleganalysen hervorgeht, ändert ein Zusatz von Nitrat und Nitrit, selbst in mehrfacher Menge, die Resultate der Analyse nicht. Da weiter die Hydrazinlösung nach dem Ansäuern direkt titriert werden kann, wird ein Minimum an Arbeit- und Zeitaufwand erreicht, der diese Methode für Reihenuntersuchungen ebenso geeignet macht wie für gelegentliche Einzelbestimmungen. Ein weiterer Vorteil besteht noch in der unbeschränkten Haltbarkeit der Mercurisalzlösung.

Ausführung der Analyse.

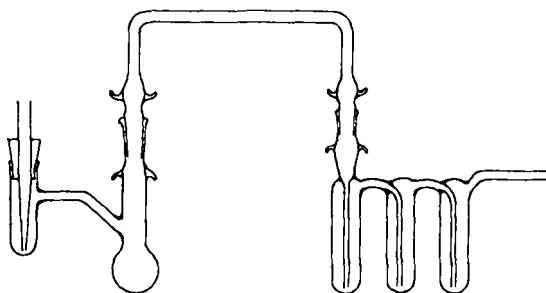
1. Der Apparat. Die Vieböcksche Anordnung konnte im großen und ganzen beibehalten werden. Nur erwies es sich als zweckmäßig, den aufsteigenden Teil des seitlichen Ansatzrohres am Kölbchen etwas länger zu wählen, um ein

¹⁾ F. Vieböck, Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 493 [1932].

²⁾ E. Votocek, Chem.-Ztg. 42, 257, 271, 317 [1918].

Übertreten des frei gewordenen Halogens in die vorgelegte Waschvorrichtung zu verhindern.

2. Die Reagenzien. a) Kaliumdichromat in kleinen Stücken, nicht gepulvert, analysenrein. b) Reinste konzentrierte Schwefelsäure mit einem Gehalt von 2 bis 3% Silbersulfat. c) $\frac{m}{100}$ Mercurinitratlösung. Am besten stellt man sich aus



analysenreinem Kochsalz (mit Garantieschein) eine genaue $\frac{m}{100}$ Kochsalzlösung her und stellt darauf die Mercurilösung ein. Oder man arbeitet nach dem Vorschlage von Kolthoff und löst 1,003 g im Vakuum destilliertes reines Quecksilber im langhalsigen Kolben in roter rauchender Salpetersäure auf, kocht die nitrosen Gase weg und verdünnt zu einem Liter. Für eventuelle Übertitrationsen ist es jedoch von Vorteil, eine genaue $\frac{m}{100}$ Kochsalzlösung im Vorrat zu haben. d) 10%ige Nitroprussidnatriumlösung. In brauner Flasche aufzubewahren. Sämtliche zur Verwendung gelangenden Reagenzien sind natürlich vorher auf Halogenfreiheit zu untersuchen.

Man füllt das Kölbchen etwas über die Hälfte mit Schwefelsäure, gibt etwa 1 g Dichromat zu und daraufhin die in einem Röhrchen abgewogene Substanz. Die Absorptionsvorrichtung, die übrigens nicht trocken zu sein braucht, wird derart gefüllt, daß man sie auf den Kopf stellt und das letzte Gefäß durch leichtes Ansaugen zu gut drei Viertel mit Wasser auffüllt. Daraufhin dreht man sie wieder um, saugt etwas Wasser in das mittlere Gefäß über und gibt nun in das erste Gefäß mittels Pipette etwa 0,2–0,3 cm³ Hydrazinhydrat. Man hat streng darauf zu achten, daß der Schliff vollständig trocken bleibt, da sich sonst hier schon der größte Teil des Halogens festsetzt. Nun wird die Apparatur zusammengesetzt, vor das Zersetzungskölbchen eine Mikrowaschflasche mit 50%iger Kalilauge geschaltet und das Ganze an die Saugpumpe angeschlossen. Durch Vorschalten einer Sicherheitswaschflasche, die durch einen Glashahn mit der Außenluft in Verbindung steht, und unter Verwendung eines Quetschhahnes läßt sich die Gasgeschwindigkeit unschwer derart einstellen, daß 2–3 Blasen pro Sekunde durch die Apparatur gehen.

Nun wird mit dem Mikrobrenner langsam erhitzt. Man achte während des ganzen Versuches darauf, daß die Gasblasen im vorgeschalteten Kalikölbchen nie aufhören. Besonders bei

Verbrennung von Nitraten tritt eine sehr lebhaft Gasbildung auf, die einen eventuellen Überdruck in der Apparatur erzeugen kann. Dann liegt die Gefahr vor, daß das Halogen in die Lauge gedrückt wird, und die Analysenwerte werden natürlich falsch. Ist die Verbrennung zu Ende, was meist nach 10 min der Fall ist, so leitet man weitere 10 min Luft hindurch. Nun gießt man den Inhalt des Absorptionsgefäßes in ein spiegelblankes Kölbchen, wäscht noch zwei- bis dreimal mit Wasser gründlich nach, säuert mit Salpetersäure stark kongosauer an, setzt 0,2 cm³ Nitroprussidnatriumlösung zu (den Indikator nur in die saure Flüssigkeit geben!). Man titriert auf schwarzem Glanzpapier mit Mercurinitrat bis zur ersten bleibenden Trübung. Vom erhaltenen Wert bingt man 0,5 cm³ in Abzug.

1 cm³ $\frac{m}{100}$ Mercurilösung entspricht 0,3546 mg Chlor resp. 0,7992 mg Brom. Liegen Chloride halogenierter Basen vor, so bestimmt man das ionogene Halogen direkt in salpetersaurer Lösung mit Mercurisalz und in einer zweiten Portion den Gesamthalogengehalt.

Beleganalysen.

Chlorbestimmungen:

	mg	Verbrauch cm ³	%
Chlornitrobenzol	5,488	3,45	Gef.: 22,28 Ber.: 22,51
Chlornitrobenzol mit 15,432 mg KNO ₃	6,542	4,12	Gef.: 22,34
Chlornitrobenzol mit 12,446 mg Pikrinsäure	5,758	3,62	Gef.: 22,30
Chlornitrobenzol mit 18,544 mg NaNO ₂	6,656	4,27	Gef.: 22,75
p-Nitrobenzylchlorid	4,822	2,84	Gef.: 20,91 Ber.: 20,68
Hydrochlorchininnitrat C ₂₀ H ₂₅ O ₂ N ₂ Cl. 2HNO ₃	15,266	3,06	Gef.: 7,10 Ber.: 7,28
Hydrochlor-apo-chinin-dichlorhydrat C ₁₉ H ₂₃ O ₂ N ₂ Cl. 2HCl. 3H ₂ O	6,611	4,14	Gef.: 22,19 Ber.: 22,45
Cl-Bestimmung	8,112	3,45	Gef.: 14,72 Ber.: 14,97

Brombestimmungen:

	mg	Verbrauch cm ³	%
m-Bromnitrobenzol	5,937	2,92	Gef.: 39,33 Ber.: 39,56
Dibrombenzol	5,428	4,59	Gef.: 67,58 Ber.: 67,76
Hydrobrom-apo-chinin-bromhydrat C ₁₉ H ₂₃ O ₂ N ₂ Br. HBr. H ₂ O	9,445	3,83	Gef.: 32,40 Ber.: 32,61
Br-Bestimmung	10,217	2,12	Gef.: 16,55 Ber.: 16,30 [A. 63.]

³⁾ Mikrochemie 12, 61 [1932].

Über eine kolorimetrische Bestimmungsmethode kleiner Wolframmengen.

Von F. FEIGL und P. KRUMHOLZ,

II. chemisches Universitätslaboratorium, Wien, und Lab. der Allg. Glühlampen Fabr. A. G.

(Eingeg. 1. August 1932.)

Vor einiger Zeit hat G. Heyne¹⁾ in dieser Zeitschrift über zwei neue Methoden zur kolorimetrischen Bestimmung von Wolfram berichtet. Die erste Methode beruht auf der Rotfärbung von Wolframsäure in konzentrierter Schwefelsäure durch Hydrochinon, ist wenig spezifisch und wegen der Verwendung konzentrierter Schwefelsäure unhandlich; die zweite Methode, der die von E. Eegriwe²⁾ beschriebene Umfärbung einer sauren Lösung von Rhodamin B zugrunde liegt, ist spezifischer, aber sehr ungenau, da nach Angabe des Autors der Fehler schätzungsweise 20 bis 33% beträgt.

Es sei daher im nachstehenden eine neue Methode beschrieben, welche die kolorimetrische Bestimmung von Wolfram in Mengen von 10 bis 100 γ mit einer Genauig-

keit von etwa 3% gestattet. Im Gegensatz zu der Rhodaminmethode Heynes ist sie jedoch bei Anwesenheit von Molybdän nicht verwendbar.

Saure Wolframatlösungen liefern bei der Reduktion mit Zink bei Anwesenheit von Kaliumrhodanid eine grüne Färbung, welche zum Nachweis von Wolfram empfohlen wurde³⁾. Eine neutrale Wolframatlösung gibt beim Zusatz von Rhodanid, nachträglichem Ansäuern und Reduktion mit Zink eine schöne Amethystfärbung, welche jedoch nach kurzer Zeit mißfarben wird.

Wir fanden nun, daß bei Zusatz einer stark salzsauren Zinnchlorürlösung zu einem saurem Gemisch von Wolframat und Rhodanid Grünfärbung entsteht, hin-

³⁾ Rüdigsule, Nachweis, Bestimmung und Trennung der Elemente, Bd. 2, S. 180, Bern 1913.

¹⁾ 45, 237 [1931]. ²⁾ Ztschr. anal. Chem. 70, 400 [1927].