

*Kovács Mátéval  
birtok: nemzetközi:*

*Bartalan*

E 16/38

# Biochemische Zeitschrift

Unter Mitwirkung von

E. Abderhalden-Halle a. S., M. Ascoli-Catania, L. Asher-Bern, A. Bach-Moskau, G. Barger-Edinburgh, M. Bergmann-Dresden, G. Bertrand-Paris, A. Bickel-Berlin, F. Blumenthal-Berlin, Fr. Boas-München, A. Bonanni-Rom, F. Bottazzi-Neapel, G. Bredig-Karlsruhe i. B., Wl. Butkewitsch-Moskau, M. Cremer-Berlin, R. Doerr-Basel, A. Durig-Wien, R. Ege-Kopenhagen, F. Ehrlich-Breslau, H. v. Euler-Stockholm, S. Flexner-New York, A. Fodor-Jerusalem, J. Forssman-Lund, S. Fränkel-Wien, E. Freund-Wien, H. Freundlich-Berlin, E. Friedberger-Berlin, E. Friedmann-Berlin, O. Fürth-Wien, F. Haber-Berlin, M. Hahn-Berlin, E. Hammarsten-Stockholm, P. Hári-Budapest, F. Hayduck-Berlin, E. Hägglund-Abo, V. Henri-Zürich, V. Henriques-Kopenhagen, R. O. Herzog-Berlin, K. Hess-Berlin, W. Heubner-Heidelberg, R. Höber-Kiel, M. Jacoby-Berlin, P. Karrer-Zürich, B. Kisch-Köln, G. Klein-Wien, W. Klein-Bonn, A. J. Kluyver-Delft, M. Kochmann-Halle a. S., R. Krimberg-Riga, F. Landolf-Buenos Aires, L. Langstein-Berlin, E. Laqueur-Amsterdam, O. Lemmermann-Berlin, P. A. Levene-New York, S. Loewe-Mannheim, A. Loewy-Davos, H. Lüers-München, Th. Madsen-Kopenhagen, A. Magnus-Levy-Berlin, E. Mangold-Berlin, L. Marchlewski-Krakau, P. Mayer-Karlsbad, A. McKenzie-Dundee, J. Meisenheimer-Tübingen, Kurt H. Meyer-Ludwigshafen, O. Meyerhof-Heidelberg, L. Michaelis-Baltimore, H. Molisch-Wien, H. Murschhauser-Düsseldorf, W. Nernst-Berlin, C. v. Noorden-Wien, W. Ostwald-Leipzig, A. Palladin-Charkow, J. K. Parnas-Lemberg, W. Pauli-Wien, W. H. Peterson-Madison, R. Pfeiffer-Breslau, E. P. Pick-Wien, L. Pincussen-Berlin, J. Pohl-Hamburg, Ch. Porcher-Lyon, D. N. Prianischnikow-Moskau, H. Pringsheim-Berlin, A. Rippel-Göttingen, P. Rona-Berlin, H. Sachs-Heidelberg, S. Salaskin-Leningrad, T. Sasaki-Tokio, B. Sbarsky-Moskau, A. Scheunert-Leipzig, A. Schlossmann-Düsseldorf, E. Schmitz-Breslau, J. Snapper-Amsterdam, S. P. L. Sörensen-Kopenhagen, K. Spiro-Basel, J. Stoklasa-Prag, W. Straub-München, H. Steenbock-Madison, K. Suto-Kanazawa, U. Suzuki-Tokio, K. Thomas-Leipzig, H. Thoms-Berlin, C. Tigerstedt-Helsingfors, P. Trendelenburg-Berlin, F. Verzá-Debreczen, O. Warburg-Berlin, H. J. Waterman-Delft, G. v. Wendt-Helsingfors, E. Widmark-Lund, A. Wohl-Danzig, J. Wohlgemuth-Berlin, N. Zelinsky-Moskau

herausgegeben von

**C. Neuberg-Berlin**

*Sonderabdruck aus 227. Band, 4.—6. Heft*

**J. Bodnár und Ladislaus Barta:**

**Einfache und schnelle mikroanalytische  
Tabakuntersuchungsmethoden. III.**



Berlin  
Verlag von Julius Springer  
1930

Die

## Biochemische Zeitschrift

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen; je sechs Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt M 28.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als  $1\frac{1}{2}$  Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. — Kurze Mitteilungen wichtigen Inhalts können außerhalb der Reihenfolge des Einlaufdatums abgedruckt werden, wenn sie den Raum von 1—2 Druckseiten nicht überschreiten. — Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur dann zugelassen, wenn sie eine tatsächliche Richtigstellung enthalten und höchstens zwei Druckseiten einnehmen.

*Manuskriptsendungen sind an den Herausgeber, Herrn Prof. Dr. C. Neuberg, Berlin-Dahlem, Hittorfstr. 18, zu richten.*

Das Honorar beträgt M 40.— für den 16seitigen Druckbogen.

Die Verfasser erhalten bis 100 Sonderabdrucke ihrer Abhandlungen kostenfrei bis zu einem Umfang von  $1\frac{1}{2}$  Druckbogen, von größeren Arbeiten nur bis 75. Der Verlag bittet, nur die zur tatsächlichen Verwendung benötigten Exemplare zu bestellen. Über die Freixemplare hinaus bestellte Sonderdrucke werden berechnet. Die Herren Mitarbeiter werden jedoch in ihrem eigenen Interesse gebeten, deren Kosten vorher vom Verlage zu erfragen.

### Verlagsbuchhandlung Julius Springer

Berlin W 9, Linkstraße 23/24.

227. Band

Inhaltsverzeichnis

4.—6. Heft

	Seite
<b>Warburg, Otto, Fritz Kubowitz und Walter Christian.</b> Über die katalytische Wirkung von Methylenblau in lebenden Zellen . . . . .	245
<b>Rajewsky, B.</b> Die Wirkungen der kurzwelligen Strahlen auf Eiweißkörper. I. . . . .	272
<b>Gentner, Wolfgang und Kurt Schwerin.</b> Die Wirkungen der kurzwelligen Strahlen auf Eiweißkörper. II. Mitteilung: Über die Abhängigkeit der Strahlungsreaktion des Eiweißes von der Strahlungsintensität im Ultraviolett . . . . .	286
<b>Frankel, Max.</b> Über einen Zusammenhang zwischen dem Konzentrationsgang des Brechungsindex von Lösungen und den Zustandsänderungen des gelösten Stoffes. (Eine Methode zur Untersuchung gelöster Stoffe auf ihren Zustand bzw. auf dessen Änderungen) . . . . .	304
<b>Okuneff, N.</b> Über die Gewebsreaktion und Pufferung bei lokaler Anämie . . . . .	31

## **Einfache und schnelle mikroanalytische Tabakuntersuchungsmethoden.**

III. Mitteilung<sup>1</sup>:

**Die mikrotitrimetrische Bestimmung der die Glimmfähigkeit des Tabaks beeinflussenden Aschenbestandteile (Kalium, Calcium, Chlor, Sulfat und Phosphat).**

Von

**J. Bodnár und Ladislaus Barta.**

(Aus der kgl. ung. Tabakversuchsstation und aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität in Debrecen.)

(Eingegangen am 9. September 1930.)

### **Theoretischer Teil.**

Eine besonders wichtige Eigenschaft des Tabaks ist die gute Glimmfähigkeit, und demzufolge haben diejenigen Untersuchungen eine besondere Bedeutung, welche zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Glimmfähigkeit der Tabake einen Zusammenhang zu finden trachten. Es ist für die chemische Zusammensetzung der Tabakblätter außer dem Nicotin der äußerst große Aschengehalt (auf Trockensubstanz berechnet durchschnittlich 20% rohe Asche) besonders charakteristisch, denn es gibt kaum noch eine andere Pflanze, welche so viel mineralische Bestandteile enthält wie der Tabak. Diese Eigenschaft des Tabaks erklärt es, daß von den getrockneten Pflanzenblättern der Tabak die größte Neigung zum glimmenden Brennen (Glühen) hat. Das Brennen des flammenden, aschenarmen Filtrierpapiers hört mit dem Löschen der Flamme auf, das Papier glüht nicht weiter. Beim Brennen eines mit gewissen Salzlösungen durchtränkten und getrockneten Filtrierpapiers kann aber wahrgenommen werden, daß das Brennen nach dem Löschen der Flamme nicht aufhört, sondern das Papier glüht weiter. Dieser einfache Versuch beweist überzeugend,

---

<sup>1</sup> I. Mitteilung: J. Bodnár, J. Straub u. Vitéz L. Nagy, diese Zeitschr. 195, 103, 1928; II. Mitteilung: J. Bodnár u. Vitéz L. Nagy, ebendasselbst 206, 410, 1929.

daß das glimmende Brennen (Glimmfähigkeit) des Tabaks mit dessen hohem Aschengehalt in festem Zusammenhang stehen muß. Daraus, daß die verschiedenen Salze das Papier nicht gleichmäßig im Glühen halten können, folgt, daß die Kenntnis der quantitativen Zusammensetzung der Tabakasche bei der Beurteilung der Glimmfähigkeit des Tabaks große Bedeutung hat.

Aus der einschlägigen Literatur ist ersichtlich, daß mit dem Studium der Frage, welche Aschenbestandteile günstigen und welche ungünstigen Einfluß auf die Glimmfähigkeit des Tabaks haben, sich mehrere Forscher befaßten.

*Schlösing*<sup>1</sup> war der erste, der den Einfluß der Aschenbestandteile auf die Glimmfähigkeit des Tabaks studierte. Er führt die gute Glimmfähigkeit des Tabaks auf die in dem Tabak vorhandenen organischen Kalisalze zurück, da bei der Verbrennung dieser Salze voluminöse, leicht verbrennende (glimmende) Kohle entsteht. Wenn das Kalium in Form von Sulfat oder Chlorid im Tabak vorhanden ist, dann entsteht bei der Verbrennung eine kompakte, schwer brennende Kohle, und infolge dessen brennt der Tabak schlecht, er verkohlt. Auf Grund dessen ist laut *Schlösing* die Glimmfähigkeit des Tabaks desto besser, je alkalischer die Asche ist (es entsteht beim Brennen aus den organischen Kalisalzen Kaliumcarbonat), und die Asche des gut brennenden Tabaks enthält (auf äquivalente Menge berechnet) viel Kalium, wenig Sulfat und Chlor; beim schlecht brennenden Tabak kann das Gegenteil erfahren werden.

*Nessler*<sup>2</sup> studierte zuerst die Wirkung verschiedener Salze auf die Verbrennung des Filtrierpapiers. Nach seinen Versuchen sind es in erster Reihe die Kalisalze ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_4$ , organische Säure), sodann die Nitrate und organische Salze der Erdalkalimetalle, welche die Glimmfähigkeit des Filtrierpapiers günstig beeinflussen; die Asche des mit Erdalkalimetallsalzen imprägnierten Filtrierpapiers enthält keine Kohlenteilchen, sie ist schön weiß. Das Chlor (Chloride) wirkt auf die Glimmfähigkeit ungünstig; Kaliumchlorid minder als Natriumchlorid, was so erklärlich ist, daß das Kalium die ungünstige Wirkung des Chlors verminderte. Die Wirkung der Chloride erklärt *Nessler* damit, daß die während der Verbrennung schmelzenden Alkalichloride die Kohlenteilchen überziehen, dieselben von der Luft abschließen und ihre Verbrennung verhindern. Es ist auch aus den Düngungsversuchen *Nesslers* die günstige Wirkung des Kaliums auf die Glimmfähigkeit des Tabaks ersichtlich, es kann aber aus dem Kaliumcarbonatgehalt der Tabakasche nicht in jedem Falle auf die gute oder schlechte Glimmfähigkeit gefolgert werden. Zu ähnlichen Resultaten führten auch *Jenkins*<sup>3</sup> Versuche, der betont, daß auch die organischen Substanzen des Tabaks die Glimmfähigkeit in großem Maße beeinflussen.

<sup>1</sup> Auf Grund der Mitteilungen *E. Peters*, Landw. Versuchsstat. 3, 98, 1861; *Th. Kosutány*, Chemisch-physiologische Untersuchung der charakteristischeren Tabaksorten Ungarns, S. 30. Budapest 1882.

<sup>2</sup> *J. Nessler*, Landw. Versuchsstat. 29, 309, 1883.

<sup>3</sup> *Jenkins*, Ann. Rep. of the Connecticut Agric. Exper. Stat. 1884; zitiert nach *R. Kissling*, Handb. d. Tabakkunde, d. Tabakbaues u. d. Tabakfabrikation, 5. Aufl., S. 240. Berlin 1925.

Auf Grund späterer Versuche gelangt *Nessler*<sup>1</sup> zu dem Resultat, daß unter gleichen Umständen der Tabak desto besser brennt, je reicher er an Kalium und je ärmer er an Chlor ist; im allgemeinen kann vorausgesetzt werden, daß kein Tabak gut brennt, welcher mehr als 0,4 % Chlor und weniger als 2,5 % Kalium enthält.

Nach *Kosutáns*<sup>2</sup> Versuchen brennt im allgemeinen ein Tabak desto besser, je größer sein Aschengehalt ist, und umgekehrt. Von den Aschenbestandteilen des Tabaks beeinflussen Phosphat, Sulfat und Chlor und von den organischen Substanzen die Eiweißstoffe die Glimmfähigkeit ungünstig.

*Fesca*<sup>3</sup> untersuchte bei den japanischen Tabaken sehr ausführlich den Einfluß der Aschenbestandteile auf die Glimmfähigkeit. Nach seinen Untersuchungen ist eine Bedingung der guten Glimmfähigkeit „ein mittlerer Gehalt an Basen, besonders an Kali und Kalk“. Aus einem sehr niedrigen Kali- und Calciumgehalt kann sicher auf eine schlechte Glimmfähigkeit geschlossen werden. Hoher Mineralsäuregehalt (Cl, SO<sub>4</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ist das Zeichen einer schlechten Glimmfähigkeit; von diesen beeinflußt am wenigsten das P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, am meisten das Sulfat ungünstig die Glimmfähigkeit. Man kann aus dem absoluten Carbonatgehalt der Asche, oder noch mehr aus dem Verhältnis des Carbonat- und des Mineralsäuregehalts auf die Glimmfähigkeit folgern, und zwar weist eine hohe Verhältniszahl (Carbonatübergewicht) auf gute Glimmfähigkeit.

Die hohe Basizität der Tabakasche ist ein äußerst günstiges Zeichen der guten Glimmfähigkeit.

*Van Bemmelen*<sup>4</sup> läßt bei der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Glimmfähigkeit und Aschenzusammensetzung das in der Tabakasche vorhandene Chlor und Sulfat an Alkalien (Kalium) gebunden fungieren. Wenn die Menge der zum Chlor und Sulfat gebundenen Alkalien (K) geringer ist als diejenige der Gesamtalkalien (positive Differenz), dann ist in der Tabakasche ein Alkaliüberschuß, im entgegengesetzten Falle (negative Differenz) ein Säureüberschuß.

In der Asche der gut brennenden Tabake ist der Alkaliüberschuß groß, in der Asche der schlecht brennenden kleiner, oder es ist ein Säureüberschuß vorhanden.

Es kamen aber auch solche Tabake vor, bei welchen der Alkaliüberschuß sehr klein war, und trotz alledem brannten sie gut. In diesen Tabaken der Natrongehalt niedrig, der Kalkgehalt hoch und das Verhältnis zwischen Carbonat und Chlor + Sulfat günstig war, kann man daran denken, daß das an organische Säuren gebundene Calcium (eventuell Magnesium) das Kalium substituieren kann. Außer der Zusammensetzung der Tabakasche müssen auch noch die organischen Bestandteile des Tabaks einen gewissen Einfluß auf die Glimmfähigkeit ausüben; denn es kann die Glimmfähigkeit eines gut gereiften und sorgfältig fermentierten Tabaks

<sup>1</sup> *J. Nessler*, Landw. Versuchsstat. 40, 395, 1892.

<sup>2</sup> *Th. Kosutány*, l. c. S. 33.

<sup>3</sup> *M. Fesca*, Landw. Jahrb. 17, 329, 1888.

<sup>4</sup> *J. M. van Bemmelen*, Landw. Versuchsstat. 37, 409, 1890.

auch bei ungünstiger Aschenzusammensetzung gut sein, und umgekehrt, d. h. es kann die Glimmfähigkeit eines unreifen, fehlerhaft fermentierten, aber günstige Aschenzusammensetzung aufweisenden Tabaks schlecht sein.

*Mayer*<sup>1</sup> untersuchte eingehend die Wirkung der verschiedenen Salze und organischen Substanzen (Gerbsäure, Eiweißstoff, Harz, Zucker, Stärke usw.) auf das Brennen des Filtrierpapiers; auf Grund seiner Untersuchungen beeinflussen die Aschenbestandteile die Glimmfähigkeit des Tabaks auf folgende Weise:

Je mehr Asche der Tabak enthält, je höher der Kaliumgehalt der Asche ist und je weniger Kalium an Mineralsäuren gebunden ist, desto besser ist die Glimmfähigkeit des Tabaks; je höher der Phosphat- und Calciumgehalt der Asche ist, desto schlechter ist die Glimmfähigkeit; viel Chlor und Sulfat (an Calcium gebunden) beeinflussen die Glimmfähigkeit ungünstig.

Sehr interessant sind die Beobachtungen *Mayers*, daß die schlecht brennenden Tabake gut brennend werden, wenn die Tabakblätter 24 Stunden hindurch in einer 0,5%igen Kaliumnitrat- oder Kaliumacetatlösung eingeweicht und nachher getrocknet werden (die mit Calciumacetat behandelten Tabake verbrannten mit Hinterlassung schöner, schneeweißer Asche). Dies erklärt *Mayer* damit, daß bei der Einweichung die die Glimmfähigkeit des Tabaks ungünstig beeinflussenden organischen Substanzen in einer bedeutenden Menge (25% des Tabakgewichts!) ausgelaugt werden und die die Glimmfähigkeit günstig beeinflussenden Salze in den Tabak gelangen.

Nach *Barths*<sup>2</sup> Untersuchungen wirken besonders die kohlen- und salpetersauren Alkalien günstig auf die Glimmfähigkeit des Papiers bzw. Tabaks, und die Alkaliphosphate beeinflussen zufolge ihrer leichten Schmelzbarkeit diese Glimmfähigkeit noch ungünstiger als die Chloride. Die günstige Wirkung der Alkalien bzw. des Kaliums erklärt *Barth* damit, daß beim Brennen des Tabaks die glimmende Kohle die Kalisalze ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ) reduziert; das entstehende metallische Kalium wird rasch oxydiert, das Oxyd gibt jedoch leicht seinen Sauerstoff ab, wodurch das Brennen bedeutend gefördert wird. Es spielt also beim Brennen des Papiers das Kalium als Sauerstoffüberträger eine Rolle<sup>3</sup>. Die Alkaliphosphate, -silikate und -chloride<sup>4</sup>, weiter die Salze der Erdalkalimetalle (Ca) reduzieren sich durch Kohle — gegenüber den kohlsauren und salpetersauren Alkalien — nur schwer oder überhaupt nicht. Auf diese Weise ist die günstige Wirkung des Kaliumcarbonats (organische Kaliumsalze) und des Kaliumnitrats auf die Glimmfähigkeit des Tabaks<sup>5</sup> gut erklärlich. *Barth* gibt eine sehr

<sup>1</sup> *A. Mayer*, Landw. Versuchsstat. **38**, 127, 1891.

<sup>2</sup> *M. Barth*, ebendasselbst **39**, 81, 1891.

<sup>3</sup> Ähnlich erklärt auch *Mayer* (l. c.) die günstige Wirkung des Kaliums auf die Glimmfähigkeit des Tabaks.

<sup>4</sup> Die das Glühen des Papiers fördernde Wirkung der Alkalichloride führt *Barth* nicht auf chemische, sondern auf physikalische Gründe zurück.

<sup>5</sup> Nach *Mayer* (l. c.) reduziert sich das  $\text{Na}_2\text{O}$  schwerer als das  $\text{K}_2\text{O}$ ; dieser Umstand macht die besondere, durch kein anderes Metall zu ersetzende Wirkung des Kaliums auf die Glimmfähigkeit des Tabaks erklärlich.

interessante theoretische Erklärung der schlechten Glimmfähigkeit der mit Flamme brennenden Körper und der schlechten Flammung der gut glimmenden Körper, wodurch die ungünstige Wirkung der Harze auf die Glimmfähigkeit des Tabaks erklärt werden kann (die an Harzen reichen Tabake brennen lange, nach dem Erlöschen der Flamme glimmen sie schlecht). *Barth* wies auch darauf hin, daß, je dünner das Tabakblatt ist, es desto besser brennt, und umgekehrt (zu den dünneren, aus weniger Zellschichten bestehenden Blättern gelangt die Luft leichter).

*Cserháti*<sup>1</sup> untersuchte den Einfluß verschiedener Faktoren (Entwicklung, Sorte, Witterung, Bodenverhältnisse, Düngung) auf die Glimmfähigkeit des Tabaks, unter welchen zu erwähnen ist, daß die Phosphor- sowie die Kalkdüngung (besonders bei kalkarmen Böden) auf die Glimmfähigkeit meistens günstig wirkte; demgegenüber nahm er die günstige Wirkung der Kalidüngung nicht wahr (über die Zusammensetzung der Asche der untersuchten Tabake teilt der Verfasser keine Daten mit).

*Vedrödi* und *Kerpely*<sup>2</sup> fanden zwischen der Glimmfähigkeit und dem Aschengehalt der Tabake einen festen Zusammenhang, und zwar glimmen die Tabake mit hohem Aschengehalt besser als die mit niedrigem.

*P. Wagner*<sup>3</sup> studierte eingehend die Wirkung der Kalidüngung auf die Glimmfähigkeit des Tabaks. Nach seinen Versuchen erhöht die Kalidüngung bedeutend den Kaligehalt des Tabaks. Die günstige Wirkung des Kaliums auf die Glimmfähigkeit ist bei den fermentierten Tabakblättern wahrnehmbar, bei den unfermentierten aber nicht.

Bedingung des guten Brennens des Tabaks ist, daß er wenigstens 5 % Kali und höchstens 0,6 % Chlor enthält.

Jüngst fanden *Carpenter* und *Allen*<sup>4</sup>, daß der sehr hohe Chlorgehalt die Glimmfähigkeit ungünstig beeinflußt; die schlechte Glimmfähigkeit ist aber keine notwendige Folge des verhältnismäßig hohen Chlorgehalts.

Nach *Kissling*<sup>5</sup> kann die günstige Wirkung des Kaliums und die ungünstige Wirkung des Chlors auf die Glimmfähigkeit des Tabaks als ein sicher festgestelltes Faktum betrachtet werden; diese Wirkung des Kaliums kann aber nur dann zur Geltung kommen, wenn der größere Teil desselben in Form organischer Salze im Tabak vorhanden ist, d. h. wenn die Alkalität der Tabakasche hoch und nebenbei der Sulfat-, Chlor- und Phosphatgehalt relativ niedrig ist.

Auf Grund der Ergebnisse der bisher bekanntgegebenen Untersuchungen ist bei dem Studium des Zusammenhanges zwischen der Glimmfähigkeit und der quantitativen Aschenzusammensetzung des Tabaks außer dem Aschengehalt die Bestimmung folgender Aschenbestandteile notwendig: Kalium, Calcium, Chlor, Phosphat, Sulfat und Aschenalkalität. Wenn man bei der Bestimmung der Tabakaschenbestandteile die gewöhnlichen gravimetrischen Methoden (bisher wurden nur diese gebraucht) anwendet, so nehmen die Untersuchungen

<sup>1</sup> *A. Cserháti*, Journ. f. Landw. **43**, 379, 1895.

<sup>2</sup> *V. Vedrödi*, Landw. Versuchsstat. **45**, 295, 1895.

<sup>3</sup> *P. Wagner*, Centralbl. f. Agrikulturchem., S. 593, 1908.

<sup>4</sup> *F. B. Carpenter* u. *A. H. Allen*, Amer. Fertilizer **65**, 21, 1926; zitiert nach Chem. Centralbl. **1927**, I, 533.

<sup>5</sup> *R. Kissling*, l. c. S. 251.

sehr viel Zeit in Anspruch, und außerdem benötigen sie viel Chemikalien, Gas usw. Diese Umstände fallen besonders dann ins Gewicht, wenn von Massenanalysen die Rede ist, was aber unbedingt vorkommt, wenn man sich mit dem Studium des Zusammenhanges zwischen der Aschenzusammensetzung und der Glimmfähigkeit des Tabaks eingehend auf breiter Grundlage beschäftigen will. So schien unser Bestreben sehr motiviert, zur Bestimmung der Tabakaschenbestandteile die in viel kürzerer Zeit durchführbaren und nur sehr wenig Chemikalien beanspruchenden mikrotitrimetrischen Methoden anzuwenden. Hier konnten in erster Reihe jene mikrotitrimetrischen Methoden in Betracht kommen, welche zur Bestimmung des Kaliums, Calciums, Chlors usw. bei den physiologischen Untersuchungen (Blut, Harn) Anwendung finden. Aus dem experimentellen Teil unserer Mitteilung ist ersichtlich, daß die in der physiologischen Chemie benutzten mikrotitrimetrischen Methoden *mit Berücksichtigung der von uns angegebenen Modalitäten* auch zur Bestimmung der Tabakaschenbestandteile (von sehr kleinen Tabakmengen ausgehend) mit gutem Erfolg gebraucht werden können<sup>1</sup>.

### Experimenteller Teil.

#### *Aschenbestimmung aus kleiner Tabakmenge.*

Man pflegt zur Bestimmung des Aschengehalts der Tabake gewöhnlich 5 g Tabak zu verbrennen<sup>2</sup>. Der Aschengehalt des getrockneten (fermentierten) Tabaks ist durchschnittlich 20 %, also genug hoch dazu, durch die Verbrennung auch weniger als 5 g Tabaks eine auf der analytischen Waage gut meßbare Aschenmenge zu gewinnen. So bekommt man z. B., wenn man 0,5 g Tabak verbrennt, etwa 0,1 g Asche. Das zur chemischen Untersuchung des Tabaks verwendete, durch Mahlen und Sieben des Tabakblattes gewonnene mehlfine Tabakpulver ist homogen genug, daß man bei der Untersuchung von kleineren Mengen Tabakpulver ausgehen kann<sup>3</sup>. Es bedarf keiner Erklärung, was es vom Standpunkte der Schnelligkeit der Untersuchungen und der Sparsamkeit mit den Betriebsstoffen (Gas, Elektrizität) bedeutet, wenn bei der Aschenbestimmung nicht 5 g, sondern nur 0,5 g Tabak verbrannt wird. Die Verbrennung von 0,5 g Tabakpulver nimmt in einer Platinschale auf übliche Weise acht bis zehn Minuten, die Ver-

---

<sup>1</sup> Über die Mikrobestimmung der Alkalität der Tabakasche wird in einer anderen Mitteilung berichtet.

<sup>2</sup> K. von Buchka, Das Lebensmittelgewerbe 1, 289, 1913; Th. Kosutány, l. c. S. 7.

<sup>3</sup> Dies beweisen übrigens unsere Untersuchungen, bei welchen die auf mikrotitrimetrischem (aus 1 g Tabak) und makrogravimetrischem (aus 10 g Tabak) Wege gewonnenen Nicotinwerte miteinander gut übereinstimmen.

brennung von 5 g Tabak 50 bis 60 Minuten in Anspruch. In der Tabelle I teilen wir den prozentualen Aschengehalt von 15 Tabakmustern mit, welcher durch Verbrennung von 5 g bzw. 0,5 g Tabak gewonnen wurde<sup>1</sup>.

Tabelle I.

Nr.	Aus 0,5 g Tabak bestimmte Asche	Aus 5 g Tabak bestimmte Asche	Differenz zwischen den Mikro- und Makrobestimmungen
	%	%	%
1	18,62	18,56	+ 0,06
2	18,88	18,76	+ 0,12
3	19,03	18,99	+ 0,04
4	19,16	19,13	- 0,03
5	19,21	18,98	+ 0,23
6	19,62	19,43	+ 0,19
7	20,16	20,28	- 0,12
8	20,17	20,08	+ 0,09
9	20,32	20,28	+ 0,04
10	20,51	20,66	- 0,15
11	20,84	20,61	+ 0,23
12	21,14	21,10	+ 0,04
13	21,36	21,29	+ 0,07
14	21,89	21,98	- 0,09
15	22,11	22,22	- 0,11

Die in der Tabelle I mitgeteilten Aschenbestimmungen sprechen dafür, daß der Aschengehalt des Tabaks auch durch Verbrennung von 0,5 g Tabak genau bestimmt werden kann.

#### Bestimmung des Kaliums.

Zur titrimetrischen Bestimmung des im Blut, Harn usw. in sehr kleiner Menge vorhandenen Kaliums ist die durch *Kramer* und *Tisdall*<sup>2</sup> ausgearbeitete Methode am meisten verbreitet. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, daß man damit das Kalium in Gegenwart auch anderer Metalle bestimmen kann. Es zeigte sich also sehr zweckmäßig, die in anderen Beziehungen gut bewährte *Kramer-Tisdallsche* Methode auch zur Bestimmung des Kaliumgehalts des Tabaks zu verwenden. Nach unseren Untersuchungen kann der Kaliumgehalt ( $K_2O$ ) des Tabaks mit dieser Methode folgenderweise bestimmt werden:

Es wird von dem Tabakpulver 0,1 g abgewogen und in einer Platinschale verbrannt. Die Verbrennung wird mit kleiner Flamme bei niedriger

<sup>1</sup> Diese Bestimmungen wurden von Herrn *Vitez Ladislav Nagy* ausgeführt.

<sup>2</sup> *E. Aberhalden*, Handb. d. biolog. Arbeitsmethod. Abt. IV, Teil 3, S. 529, 1924.

Temperatur (das Platin soll nicht zum Glühen kommen) durchgeführt, und es wird nicht danach gestrebt, eine weiße Asche zu bekommen. Bei diesem Verfahren ist bei der Verbrennung kein Kaliumverlust zu befürchten, man findet in der kohlenhaltigen Asche die in dem verbrannten Tabak vorhandene gesamte Kaliummenge, woraus die Kaliumsalze leicht lösbar sind. Eine solche langsame Verbrennung dauert bei größerer Menge Tabakpulver (einige Gramm) lange Zeit, im Falle von 0,1 g Tabakpulver nimmt sie aber nicht mehr als 10 bis 15 Minuten in Anspruch. Die Kohlenteilchen werden mit der zur Asche hinzugefügten wenig verdünnten Salzsäure gut zerrieben, mit einigen Kubikzentimetern Wasser verdünnt und die auf dem Wasserbad erwärmte Lösung durch ein kleines Filter in einen 25 ccm-Meßkolben filtriert. Die auf dem Filter zurückgebliebenen Kohlenteilchen werden mit warmem Wasser ausgewaschen; nach Abkühlung wird das Filtrat bis zur Marke aufgefüllt und aus dieser Lösung zur Kaliumbestimmung 2,5 ccm (= 10 mg Tabak) in ein Zentrifugenrohr<sup>1</sup> abpipettiert. Es werden zu dieser Lösung 0,5 ccm 50 %iger  $\text{NaNO}_2$ -Lösung (kalifrei), sodann zur Fällung des Kaliums von dem Natriumkobaltinitrit-Reagens<sup>2</sup> 0,5 ccm (tropfenweise, bei fortwährendem Schütteln des Zentrifugenrohres) hinzugegeben und der sich abscheidende gelbe, kristallisierte Niederschlag nach 15 Minuten Stehen abzentrifugiert. *Im vorliegenden Falle* setzt sich der Niederschlag schon nach 5 Minuten Zentrifugierens (Handzentrifuge) gut ab. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit kann am raschesten so entfernt werden, daß sie mit Hilfe eines dünn ausgezogenen, auf den Gummischlauch der Wasserstrahlpumpe befestigten Glasrohres durch sehr schwaches Saugen abgesaugt wird. Nachher wird der Niederschlag mit 2 bis 3 ccm Wasser aufgewirbelt, zentrifugiert, das Waschwasser auf die vorerwähnte Weise abgesaugt und diese Operation noch zwei- bis dreimal wiederholt. Es werden zu dem ausgewaschenen Niederschlag aus einer Mikrobürette 1 bis 3 ccm  $n/50$   $\text{KMnO}_4$ -Lösung (jedenfalls so viel, daß das  $\text{KMnO}_4$  im Überschuß bleibt) und 1 ccm 10 %ige Schwefelsäure hinzugegeben, gut durchgemischt und im Wasserbad eine Minute lang erwärmt. Inzwischen löst sich der Niederschlag, und man bekommt eine vollkommen klare, rote Lösung; wenn sich der Niederschlag nicht gelöst hat, wird weiter erwärmt<sup>3</sup>. Zur Titrierung des nicht verbrauchten  $\text{KMnO}_4$  wird zu der warmen Lösung so viel  $n/100$  Natriumoxalatlösung hinzugegeben, daß sich die Lösung total entfärbt, und der Überschuß des Oxalats wird mit  $\text{KMnO}_4$  so zurücktitriert, daß die entstandene Rosafärbung wenigstens eine Minute lang nicht verschwindet.

<sup>1</sup> Zu unseren gesamten Untersuchungen haben wir spitz auslaufende, 12 ccm Lösung fassende Zentrifugenröhren gebraucht.

<sup>2</sup> Das Reagens wird auf folgende Weise bereit: *A*-Lösung: 12,5 g kristallisiertes  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 25$  ccm  $\text{H}_2\text{O} + 6,2$  ccm Eisessig. *B*-Lösung: 25 g  $\text{NaNO}_2$  (kalifrei) + 50 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ . Die *B*-Lösung wird teilweise zu der *A*-Lösung gegeben; zur Entfernung der entstandenen Stickoxyde wird durch die Lösung Luft durchgesaugt. Das Reagens wird nach 24-stündigem Stehen — vorerst wird der eventuell entstandene Niederschlag abfiltriert — gebraucht. Das Reagens (im Eisenschrank aufbewahrt) kann einen Monat lang verwendet werden.

<sup>3</sup> Längeres Erhitzen muß vermieden werden, denn es kann sich aus der Lösung  $\text{MnO}_2$  ausscheiden (die Lösung trübt sich bräunlich) was den Mißerfolg der Bestimmung bedeutet.

Aus dem Resultat der Titrierung kann der prozentuale  $K_2O$ -Gehalt des untersuchten Tabaks nach folgender Formel berechnet werden:

$$K_2O \% = [10 (a + c) - 5b] \cdot 0,171$$

$a$  = zum Niederschlag gegebene Kubikzentimeter  $n/50$   $KMnO_4$ -Lösung<sup>1</sup> (1 ccm = 0,142 mg K = 0,171 mg  $K_2O$ ).

$b$  = angewandte Kubikzentimeter  $n/100$  Na-Oxalatlösung,

$c$  = zur Zurücktitrierung gebrauchte Kubikzentimeter  $n/50$   $KMnO_4$ -Lösung.

Mit der beschriebenen Mikromethode wurde das Kalium in 15 Tabakmustern bestimmt. Zur Kontrolle der gewonnenen Resultate wurde das Kalium in den von je 2 g Tabakmustern gewonnenen Aschen auf makrogravimetrischem Wege (mit der Perchloratmethode) bestimmt. Die Resultate der Mikro- und Makrobestimmungen sind in der Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II.

Nr.	$K_2O$		$K_2O$ - Differenz %
	Mikrotitrimetrisch bestimmt %	Makrogravimetrisch bestimmt %	
1	1,62	1,59	+ 0,03
2	1,80	1,70	+ 0,10
3	2,05	1,95	+ 0,10
4	1,87	1,95	- 0,08
5	2,04	1,93	+ 0,11
6	1,83	1,97	- 0,14
7	1,90	2,03	- 0,13
8	2,13	2,30	- 0,17
9	2,51	2,57	- 0,06
10	2,43	2,35	+ 0,08
11	2,95	2,80	+ 0,15
12	2,97	2,85	+ 0,12
13	3,07	3,20	- 0,13
14	3,55	3,61	- 0,06
15	3,50	3,70	- 0,20

Aus den Daten der Tabelle II ist ersichtlich, daß der Kaliumgehalt der Tabake nach der mitgeteilten mikrotitrimetrischen Methode, den praktischen Forderungen genügend, bestimmt werden kann. Nach der mikrotitrimetrischen Methode ist die Kaliumbestimmung während einer Stunde bequem durchführbar, demgegenüber nimmt die zu diesem Zwecke bisher gebrauchte makrogravimetrische Methode wenigstens einen Tag in Anspruch.

<sup>1</sup> Die  $KMnO_4$ -Lösung wurde zu der Kalibestimmung analogerweise (mit KCl pro analysi) eingestellt. Zur Einstellung und zu den Bestimmungen wurde immer dasselbe Reagens gebraucht.

*Bestimmung des Calciums.*

Zur titrimetrischen Bestimmung des Calciums findet in der Praxis meistens das oxydimetrische Verfahren mit  $\text{KMnO}_4$  Anwendung. Jüngst befaßte sich *Höltje*<sup>1</sup> mit der Untersuchung der Frage, ob bei der Bestimmung kleiner Calciummengen das indirekte (Titrierung des Oxalatüberschusses) oder das direkte (Titrierung des Calciumoxalats) Verfahren bessere Resultate gibt. Diese Untersuchungen führten zu dem Resultat, daß man mit der direkten Methode bessere Werte gewinnen kann, und auf diesem Wege konnte er kleine Calciummengen (von 5 mg abwärts) mit 0,015 mg Genauigkeit bestimmen. *Höltje* führt die Bestimmung so durch, daß er das Ca aus der neutralen Lösung mit heißer Natriumoxalatlösung fällt, nachher mit Ammoniak alkalisiert, den nach zweistündigem Stehen abzentrifugierten und ausgewaschenen  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ -Niederschlag in Schwefelsäure löst und das zur Lösung im Überschuß gegebene  $\text{KMnO}_4$  jodometrisch zurücktitriert.

Bei diesem Verfahren haben wir beobachtet, daß sich das Calciumoxalat häufig pulverartig abscheidet; dieser Niederschlag setzt sich schwer ab, und die über dem Niederschlag stehende Lösung klärt sich nur nach langem Zentrifugieren vollkommen. Dies kann vermieden werden, wenn man bei der Abscheidung des Calciums nach *Winkler*<sup>2</sup> verfährt, indem man das Calcium aus einer Ammoniumchlorid enthaltenden verdünnten essigsäuren Lösung ausfällt, wobei sich das Calciumoxalat kristallin abscheidet und schnell absetzt.

Auf Grund des Gesagten können wir zur Bestimmung des Calciumgehalts des Tabaks folgende Mikromethode empfehlen.

Es wird von dem Tabakpulver 0,25 g abgewogen und in der Platinschale auf übliche Weise verbrannt. Die Asche wird in einigen Kubikzentimetern verdünnter  $\text{HCl}$  gelöst, die Lösung in einem 25 ccm-Meßkolben (ohne Filtrieren) übergeführt und mit einem Tropfen Methylorangelösung gefärbt. Aus einer Bürette wird Ammoniak hinzugegeben bis zur Gelbfärbung. Nachher wird die trübe Lösung mit 1 bis 2 ccm verdünnter Essigsäure angesäuert, gut durchgeschüttelt, bis zur Marke aufgefüllt und von dem Niederschlag (basisches Eisen- und Aluminiumacetat) durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß filtriert. Von dem klaren Filtrat werden in ein Zentrifugenrohr 5 ccm abpipettiert, das Rohr wird in ein heißes Wasserbad gestellt, und nach Ablauf von etwa 5 Minuten werden je nach der Menge des vorhandenen Calciums tropfenweise 0,5 bis 0,8 ccm 2,5 %ige Ammoniumoxalatlösung hinzugegeben. Das Zentrifugenrohr wird so lange in dem Wasserbad gelassen, bis sich das ausgeschiedene Calciumoxalat auf dem Boden des Rohres vollkommen absetzt. Nachher wird es aus dem Wasserbad herausgenommen und nach Abkühlung die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit auf die bei der Kaliumbestimmung angegebene Weise abgesaugt. Der Niederschlag wird mit 2 bis 3 ccm destilliertem Wasser aufgewirbelt, abzentrifugiert (der Niederschlag setzt sich rasch ab), das Waschwasser abgesaugt und diese Operation noch dreimal wieder-

<sup>1</sup> *R. Höltje*, Zeitschr. f. anorgan. u. allgem. Chem. **167**, 128, 1927.

<sup>2</sup> Auf Grund der einem Vortrag von Prof. *Winkler* (Budapest) entnommenen Angaben.

holt. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit 3 bis 4 ccm 10%iger Schwefelsäure vermischt, in welcher sich der Niederschlag — das Zentrifugenrohr ins Wasserbad gestellt — rasch auflöst. Die schwefelsaure Lösung wird aus dem Zentrifugenrohr in einen kleinen *Erlenmeyer*-Kolben übergeführt, so viel Wasser hinzugegeben, daß das Volumen der Lösung 30 bis 40 ccm beträgt und die auf 60 bis 70° erwärmte Lösung mit  $n/50$   $\text{KMnO}_4$ -Lösung titriert. Der prozentuale CaO-Gehalt des untersuchten Tabaks kann aus dem Resultat der Titrierung nach folgender Formel berechnet werden:

$$\text{CaO \%} = 1,122 \cdot a$$

$a$  = zur Titrierung gebrauchte Kubikzentimeter  $n/50$   $\text{KMnO}_4$ -Lösung  
(1 ccm = 0,401 mg Ca = 0,561 mg CaO).

Nach der beschriebenen mikrotitrimetrischen Methode haben wir das Calcium in 15 Tabakmustern bestimmt, die gewonnenen Resultate sind in der Tabelle III zusammengefaßt, in welcher auch die Resultate der zur Kontrolle der Mikromethode durchgeführten gravimetrischen Calciumbestimmungen<sup>1</sup> angeführt sind.

Tabelle III.

Nr.	Ca O		CaO-Differenz %
	Mikrotitrimetrisch bestimmt	Makrogravimetrisch bestimmt	
	%	%	
1	4,36	4,43	— 0,07
2	4,70	4,55	+ 0,15
3	5,74	5,64	+ 0,10
4	5,76	5,68	+ 0,08
5	6,00	5,90	+ 0,10
6	6,32	6,24	+ 0,08
7	6,27	6,25	+ 0,02
8	6,34	6,28	+ 0,06
9	6,35	6,44	— 0,19
10	6,55	6,67	— 0,12
11	7,28	7,18	+ 0,10
12	7,16	7,28	— 0,12
13	7,47	7,37	+ 0,10
14	7,59	7,57	+ 0,02
15	8,75	8,73	+ 0,02

Aus der Tabelle III ist ersichtlich, daß die mikrotitrimetrischen und makrogravimetrischen CaO-Werte sehr gut übereinstimmen; es kann demnach die angegebene mikrotitrimetrische Methode zur Bestimmung des Calciumgehalts des Tabaks ruhig empfohlen werden.

<sup>1</sup> Es wurde bei der gravimetrischen Bestimmung die Asche von 2 g Tabak in HCl gelöst, die Kieselsäure, sodann das Eisen und Aluminium (als basische Acetate) auf übliche Weise gefällt und in dem essigsäuren Filtrat das Ca (ohne vorherige Fällung der Phosphorsäure) nach *Winkler* als Calciumoxalat +  $\text{H}_2\text{O}$  bestimmt.

*Bestimmung des Chlors.*

Zur titrimetrischen Bestimmung des Chlors in pflanzlicher Asche zeigte sich die schon seit langem bekannte *Volhardsche* Methode als die geeignetste. Nach dieser Methode geschieht die Bestimmung derartig, daß zu der Chlor enthaltenden, mit  $\text{HNO}_3$  angesäuerten Lösung  $n/10 \text{ AgNO}_3$ -Lösung im Überschuß hinzugegeben und das nicht verbrauchte Silber (ohne Filtrieren des  $\text{AgCl}$ ) in Gegenwart von Ferrisalz als Indikator mit  $n/10$  Alkalirhodanatlösung zurücktitriert wird. Mit der Untersuchung und Ausprobierung der *Volhardschen* Methode befaßten sich viele Forscher<sup>1</sup>. Diese Untersuchungen führten zu dem Resultat, daß bei der Titrierung nicht nur das  $\text{AgNO}_3$ , sondern auch das  $\text{AgCl}$  Rhodanat verbraucht [auf Wirkung des Silberchlorids entfärbt sich das  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ], und demzufolge bekommt man niedrigere Chlorwerte. Die Abweichung bleibt bei größerer Chlormenge (wo man  $n/10 \text{ AgNO}_3$ -Lösung gebraucht und dieselbe in größerem Überschuß anwendet) innerhalb der Versuchsfehlergrenzen, aber bei kleineren Chlormengen (wo man verdünntere  $\text{AgNO}_3$ -Lösung gebraucht) ist sie schon wesentlicher, man kann sie nicht außer acht lassen, und infolgedessen führt *Drechsel*<sup>2</sup> die Bestimmung so durch, daß er das  $\text{AgCl}$  abfiltriert und das Filtrat mit Rhodanatlösung titriert. Nach *Rothmund* und *Burgstaller*<sup>3</sup> kann das Filtrieren des Silberchlorids vermieden werden, wenn man den Silberchloridniederschlag (vor der Titrierung mit Rhodanatlösung) sich zusammenballen läßt, das Rhodanat wirkt nämlich auf das zusammengeballte  $\text{AgCl}$  weniger. Die schnelle Zusammenballung des  $\text{AgCl}$  kann auf zweierlei Art erreicht werden. Die Lösung wird nach Zugabe des  $\text{AgNO}_3$  aufgekocht oder mit Äther zusammengeschüttelt. Das Zusammenschütteln mit Äther befördert wesentlich die Klärung der vom  $\text{AgCl}$  trüben Lösung und die Zusammenballung des Niederschlags.

Da die Beobachtungen genannter Verfasser sich auf größere Chlormengen beziehen, schien es notwendig, Untersuchungen durchzuführen, um zu erfahren, auf welchem Wege mit der *Volhardschen* Titrierung kleine Chlormengen genau bestimmt werden können. Die Untersuchungen haben wir in drei Richtungen auf folgende Weise durchgeführt.

a) Zu je 20 ccm genau bekannten Chlormengen (2 bis 15 mg Cl) als  $\text{NaCl}$  enthaltenden und mit  $\text{HNO}_3$  angesäuerten Lösungen wurden je 25 ccm  $n/50 \text{ AgNO}_3$ -Lösung (= 17,728 mg Cl) hinzugegeben und das überschüssige  $\text{AgNO}_3$  unter Zugabe von je 1 ccm gesättigter Ferriammoniumsulfatlösung mit  $n/50 \text{ NH}_4\text{SCN}$ -Lösung titriert.

b) Genau so wie unter a), mit dem Unterschied, daß nach Zugabe der  $\text{AgNO}_3$ -Lösung noch je 10 ccm Äther hinzugegeben (die den Niederschlag enthaltende Lösung wurde mit Äther gut durchgeschüttelt) und sodann mit Rhodanat titriert wurde.

c) Es wurden je 20 ccm Chlor enthaltende Lösungsmengen [wie unter a)] in einen 50 - ccm - Meßkolben pipettiert, je 25 ccm  $n/50 \text{ AgNO}_3$ -

<sup>1</sup> Literatur s. *V. Rothmund* und *A. Burgstaller*, Zeitschr. f. anorg. Chem. **63**, 330, 1909.

<sup>2</sup> *E. Drechsel*, Zeitschr. f. analyt. Chem. **16**, 351, 1877.

<sup>3</sup> *V. Rothmund* und *A. Burgstaller*, l. c.

Lösung hinzugegeben, gut durchgemischt, bis zur Marke gefüllt, durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben filtriert und je 25 ccm des Filtrats mit n/50  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lösung titriert.

Bezüglich der Anwendung des Äthers fanden wir, daß zwischen den Resultaten der mit und ohne Äther durchgeführten Titrierungen keine wesentliche Differenz war<sup>1</sup>, weshalb wir in der Tabelle IV die Ergebnisse der in Gegenwart von Äther durchgeführten Titrierungen weggelassen haben.

Tabelle IV.

Nr.	Chlorgehalt der Untersuchungslösung mg	Cl		Gefundenes Chlor in % des berechneten Chlors	
		Ohne Abfiltrieren des AgCl mg	Durch Abfiltrieren des AgCl mg	Ohne Abfiltrieren des AgCl	Durch Abfiltrieren des AgCl
1	2,09	1,99	2,12	95,2	101,4
2	3,14	3,07	3,16	97,8	100,6
3	4,18	3,90	4,18	93,3	100,0
4	5,22	5,15	5,22	98,6	100,0
5	6,27	6,06	6,25	96,6	99,6
6	7,32	7,10	7,28	96,9	99,4
7	8,36	8,04	8,34	96,1	99,7
8	9,41	9,16	9,37	97,3	99,5
9	10,45	10,12	10,30	96,8	98,5
10	11,50	11,20	11,25	97,3	97,8
11	12,54	12,11	12,27	96,5	97,7
12	13,59	13,12	13,28	96,5	97,7
13	14,63	14,20	14,38	97,0	98,2
14	15,68	15,07	15,37	96,1	98,0

Aus den Daten der Tabelle IV ist ersichtlich, daß die Resultate der ohne Abfiltrieren des AgCl durchgeführten Titrierungen in jedem Falle niedriger sind als die berechneten Werte. Die durch Filtrieren des AgCl und durch Titrierung des Filtrats gewonnenen Cl-Werte im Falle von 2,09 bis 9,40 mg Chlor stehen schon nahe genug zu den berechneten Werten, bei Chlormengen von 10,45 bis 15,68 sind aber die Abweichungen schon größer, was so erklärlich ist, daß der Silbernitratüberschuß, welcher das Auflösen des AgCl zurückdrängt, durch die Erhöhung des Chlorgehalts der Untersuchungslösungen abnimmt. Auf Grund unserer Untersuchungen ergibt die *Volhardsche* Methode im Falle von kleinen Chlormengen (unter Umständen von 20 ccm Untersuchungslösung + 25 ccm n/50  $\text{AgNO}_3$ -Lösung + 5 ccm Wasser) nur dann gute Resultate, wenn die Titrierung durch Abfiltrieren des AgCl durchgeführt wird und die Untersuchungslösung zwischen

<sup>1</sup> Dieser Umstand findet gewiß in den angewendeten kleinen Chlormengen seine Erklärung. *Rothmund* u. *Burgstaller* führten ihre Untersuchungen mit größere Chlormengen enthaltenden Lösungen (das wenigste waren 35,45 mg Cl) aus.

2 und 9 mg Cl enthält. Wir wollen noch bemerken, daß unsere Untersuchungen, wenn wir durch Anwendung von verdünnterer ( $n/100$ )  $\text{AgNO}_3$ -Lösung weniger als 2 mg Cl mit der *Volhardschen* Methode zu bestimmen probierten, keine annehmbaren Resultate ergaben.

Wenn wir den Chlorgehalt in Pflanzenobjekten durch Verbrennung bestimmen wollen, müssen wir mit dem Umstand rechnen, daß die auch bei niedrigerer Temperatur durchgeführte gewöhnliche Verbrennung mit bedeutendem Chlorverlust verbunden ist, dessen Gründe aber noch nicht vollkommen entdeckt sind. Abgesehen von der Verflüchtigung der Alkalichloride kann der Chlorverlust nach einzelnen Verfassern<sup>1</sup> darin seine Erklärung finden, daß die Kohle bei der Verbrennung auf die Schwefel- und Phosphorverbindungen reduzierend wirkt und die entstandene Schwefel- und Phosphorsäure aus den Chloriden Salzsäure frei machen. Nach *Filippo* und *Adriani*<sup>2</sup> kann der Chlorverlust eher darauf zurückgeführt werden, daß die Kohle selbst auf das Chlorid einwirkt, und zwar verwandeln sich bei der Verbrennung auf die Wirkung der Kohle die Chloride teilweise in Carbonate (in Kochsalzlösung eingeweichtes Filtrierpapier hinterläßt nach Verbrennung eine von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  stark alkalisch reagierende Asche). *Bruckhausen*<sup>3</sup> beobachtete, daß bei Verbrennung der Kochsalz enthaltenden Stärke und des Zuckers (es entsteht bei der Verbrennung der Kohlenhydrate viel Kohle) der Chlorverlust 99 % und die zurückgebliebene Asche stark alkalisch ist. Nach diesen Untersuchungen kann besonders die Verbrennung der kohlenhydratreichen pflanzlichen Objekte mit großem Chlorverlust verbunden sein.

Man pflegt zur Vermeidung des Chlorverlustes die Verbrennung in Gegenwart von alkalischen Substanzen [ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  usw.] durchzuführen. Zu diesem Zwecke empfiehlt *Weitzel* das  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als das geeignetste. *Roberts*<sup>4</sup> bestimmt den Chlorgehalt des Tabaks so, daß er das Tabakpulver mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung durchfeuchtet, nach Trocknen bei schwach rotem Glühen verkohlt, die verkohlte Substanz mit Wasser auslaugt, die nach Verbrennung der Kohle gewonnene Asche in  $\text{HNO}_3$  löst und das Chlor in der vereinigten wässrigen und salpetersauren Lösung bestimmt. Sämtliche Verfasser, die den bei der Verbrennung stattfindenden Chlorverlust untersuchten, stimmen darin überein, daß der Chlorverlust selbst bei in Gegenwart von alkalischen Substanzen erfolgter Verbrennung nicht vollkommen vermieden, sondern nur vermindert werden kann. So kann z. B. nach *Weitzel* der Chlorverlust auf 0,5 bis 0,6 % vermindert werden; *Bruckhausen* fand, daß bei der Verbrennung von Chlor enthaltenden Kohlenhydraten der Chlorverlust auch in Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  13 bis 15 % ausmacht (ohne  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ist er 99 %).

Zur Aufklärung dessen, mit welchem großem Chlorverlust die Verbrennung des Tabaks verbunden ist, haben wir folgende Versuche durchgeführt.

<sup>1</sup> *A. Weitzel*, Zeitschr. f. analyt. Chem. **65**, 59, 1924/25; *J. Drost*, Zeitschr. f. Unters. d. Lebensm. **49**, 332, 1925.

<sup>2</sup> *J. D. Filippo* u. *W. Adriani*, ebendasselbst **51**, 374, 1926.

<sup>3</sup> *W. v. Bruckhausen*, ebendasselbst **54**, 485, 1927.

<sup>4</sup> *R. Kissling*, l. c. S. 92.

Es wurden je 10 g chlorarmes Tabakpulver nur mit NaCl-Lösung (von bekanntem Chlorgehalt) bzw. noch mit je 20 ccm 10 %iger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung vermischt und nach Trocknung auf die oben beschriebene Weise (nach Roberts) verbrannt und das Chlor in der Asche gravimetrisch ( $\text{AgCl}$ ) bestimmt. Die Resultate der Versuche sind in der Tabelle V zusammengefaßt.

Tabelle V.

Cl-Gehalt des Tabakpulvers mg	In der Tabakasche gefundener Cl-Gehalt mg	Cl-Verlust %	Art der Verbrennung
52,3	45,6	12,8	} Ohne $\text{Na}_2\text{CO}_3$
104,5	96,1	8,0	
52,3	51,3	1,9	} Mit $\text{Na}_2\text{CO}_3$
104,5	101,7	2,7	

Aus den Daten der Tabelle V ist ersichtlich, daß die Verbrennung des Tabaks ohne  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit 8 bis 12,8 % Chlorverlust verbunden ist, was anderen Daten gegenüber (bei Verbrennung von chlorhaltigen Kohlenhydraten ist der Chlorverlust 99 %) niedrig ist, was damit erklärt werden kann, daß die fermentierten Tabake Zucker oder Stärke höchstens nur in Spuren enthalten. Wurde die Verbrennung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durchgeführt, so konnte der Chlorverlust auf 1,9 bis 2,7 % (im Mittelwert auf 2,3 %) herabgedrückt werden, was auf den prozentuellen Chlorgehalt des Tabaks umgerechnet bei den höher chlorhaltigen (5 %) Tabaken rund nur um 0,1 % weniger Chlor bedeutet. Es hat also der Chlorverlust, welcher sich bei der mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erfolgten Verbrennung des Tabaks zeigt, von praktischem Standpunkte aus gar keine Bedeutung.

Nach unseren Untersuchungen ist es bei der Bestimmung des Chlorgehalts der Tabake viel zweckmäßiger, beim Verbrennen statt  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  MgO zu verwenden. Das mit MgO innig durchgemischte Tabakpulver verbrennt leicht, während bei der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Verbrennung das schmelzende  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  die Kohlenteilchen überzieht, weshalb die Kohle schwer und nur durch Auslaugen mit Wasser verbrannt werden kann. Der bei der MgO-Verbrennung entstandene Chlorverlust stimmt mit dem Wert überein, welchen wir bei der Verbrennung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gefunden haben (Tabelle V), kann also praktisch auch vernachlässigt werden.

Auf Grund unserer Untersuchungen kann zur Bestimmung des Chlorgehalts der Tabake die unten folgende Mikromethode empfohlen werden.

Es werden von dem Untersuchungstabakpulver in einer Platinschale 2 g abgewogen, 1 g MgO, 8 bis 10 ccm Wasser hinzugegeben und gut durchgemischt. Der gewonnene dünne Brei wird auf dem Wasserbad eingetrocknet und nachher auf einer Asbestplatte mit kleiner Flamme verbrannt. Die Verbrennung nimmt 10 bis 15 Minuten in Anspruch, nachher bleibt eine vollkommen weiße Asche zurück, welche mittels etwa 10 ccm verdünnter

HNO<sub>3</sub> in Lösung gebracht wird; die Lösung wird in einen 50-ccm-Meßkolben übergeführt und die Platinschale mit einigen Kubikzentimetern Wasser nachgewaschen. Zu der Lösung werden 25 ccm n/50 AgNO<sub>3</sub>-Lösung hinzugelassen, gut durchgeschüttelt, bis zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben filtriert. Aus dem Filtrat werden 25 ccm entnommen, und nach Zugabe von 1 ccm konzentrierter Ferriammoniumsulfatlösung wird mit n/50 Ammoniumrhodanatlösung titriert. Aus dem Resultat der Titrierung kann der prozentuale Chlorgehalt des untersuchten Tabaks nach folgender Formel berechnet werden:

$$\text{Cl } \% = \frac{0,70914 (12,5 - a)}{10}$$

$a$  = zur Titrierung gebrauchte Kubikzentimeter n/50 NH<sub>4</sub>SCN-Lösung (1 ccm = 0,70914 mg Cl).

Wenn der Chlorgehalt des zur Untersuchung abgewogenen Tabaks über 0,4% ist (= 8 mg Cl), dann wird die in den 50-ccm-Meßkolben gegossene salpetersaure Aschenlösung bis zur Marke aufgefüllt und aus dieser Lösung zur Chlorbestimmung so viel Kubikzentimeter entnommen, daß die Chlormenge zwischen 2 bis 9 mg beträgt. Die Untersuchungslösung wird in einen 50-ccm-Meßkolben pipettiert, mit verdünnter HNO<sub>3</sub> auf etwa 20 ccm ergänzt, 25 ccm n/50 AgNO<sub>3</sub>-Lösung hinzugegeben und weiter auf die schon erwähnte Weise verfahren. In diesem Falle kann der prozentuale Chlorgehalt des Tabaks nach folgender Formel berechnet werden:

$$\text{Cl } \% = \frac{70,914 (12,5 - a)}{b \cdot 40}$$

$b$  = zur Bestimmung gebrauchte Aschenlösung in Kubikzentimetern.

In der Tabelle VI teilen wir die Resultate der mit 15 Tabakmustern durchgeführten mikrotitrimetrischen Chlorbestimmungen mit, zu deren Kontrolle gravimetrische Chlorbestimmungen (von je 10 g Tabak ausgehend) durchgeführt wurden.

Tabelle VI.

Nr.	Cl		Cl-Differenz %
	Mikrotitrimetrisch bestimmt %	Makrogravimetrisch bestimmt %	
1	0,13	0,11	+ 0,02
2	0,14	0,11	+ 0,03
3	0,15	0,12	+ 0,03
4	0,20	0,17	+ 0,03
5	0,26	0,22	+ 0,04
6	0,33	0,33	0
7	0,39	0,37	+ 0,02
8	0,41	0,38	+ 0,03
9	0,47	0,45	+ 0,02
10	0,59	0,57	+ 0,02
11	0,71	0,68	+ 0,03
12	0,96	0,95	+ 0,01
13	1,15	1,12	+ 0,03
14	1,16	1,14	+ 0,02
15	1,19	1,24	+ 0,05

Die in der Tabelle VI mitgeteilten Resultate sprechen dafür, daß der Chlorgehalt des Tabaks nach der durch uns ausgearbeiteten mikrotitrimetrischen Methode, praktischen Forderungen Genüge leistend, bestimmt werden kann. Der Umstand, daß die Mikrowerte einige Hundertstel Prozent (maximal 0,05 %) höher sind, ist vielleicht so erklärlich, daß der Chlorverlust bei der Verbrennung des zur Mikrobestimmung genommenen (2 g) Tabakpulvers kleiner ist als im Falle der zur Makrobestimmung gebrauchten größeren (10 g) Menge Tabaks.

#### *Bestimmung des Phosphats.*

Wenn wir den in den Pflanzen vorhandenen Phosphor (organischer und anorganischer Phosphor) in der Asche bestimmen wollen, müssen wir nach Vorschrift größerer Handbücher<sup>1</sup> das Pflanzenmaterial in Gegenwart irgendeiner alkalischen Substanz verbrennen, da die direkte Verbrennung mit Phosphorverlust verbunden ist (die Kohle reduziert das Phosphat). Hingegen geht aus den Untersuchungen von *Beistle*<sup>2</sup> sowie von *Sherman*<sup>2</sup> hervor, daß die in den verschiedenen pflanzlichen und tierischen Substanzen durch die direkte Verbrennung und durch Schmelzen mit KOH + KNO<sub>3</sub> bestimmten Phosphormengen miteinander gut übereinstimmen. Jüngst fanden *Ernst* und *Barasits*<sup>3</sup>, daß auch bei der Verbrennung der Muskulatur (im elektrischen Muffelofen) kein Phosphatverlust stattfindet, sondern nur das Orthophosphat sich in Meta- bzw. Pyrophosphat verwandelt. Nach unseren Untersuchungen tritt bei der direkten Verbrennung des Tabaks auch kein Phosphatverlust ein, es ist aber zweckmäßig, die Verbrennung in Gegenwart von MgO durchzuführen, denn auf diese Weise verläuft die Verbrennung rascher und kann bei niedrigerer Temperatur durchgeführt werden, welch' letzterer Umstand die Umwandlung des Orthophosphats in Meta- bzw. Pyrophosphat ausschließt. Die zur titrimetrischen Bestimmung des Phosphats am häufigsten angewendete *Neumannsche* Methode<sup>4</sup> hat jüngst *Samson*<sup>5</sup> zur Mikromethode ausgearbeitet und dadurch zur Bestimmung sehr kleiner Phosphatmengen (0,01 bis 0,15 mg Phosphor) geeignet gemacht. Laut unseren Untersuchungen wird die *Neumann-Samsonische* Methode auf folgende Weise zur Bestimmung des Phosphatgehalts des Tabaks angewendet.

Es werden zu 0,25 g Tabakpulver etwa 0,2 g MgO und einige Kubikzentimeter Wasser hinzugegeben, gut durchgemischt und nach dem Trocknen verbrannt. Die Asche wird in verdünnter HNO<sub>3</sub> gelöst, die Lösung in einen 25-cm-Meßkolben übergeführt, bis zur Marke aufgefüllt und aus dieser Lösung 1,5 ccm (= 15 mg Tabak) in ein Zentrifugenrohr pipettiert (wenn der Tabak mehr als 1 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthält, so nehmen wir 1 bis 0,5 ccm zur Bestimmung). Die Lösung in dem Zentrifugenrohr wird unter Schütteln mit 1,5 ccm

<sup>1</sup> *E. Aberhalden*, Handb. d. biolog. Arbeitsmethod., Abt. 1, Teil 3, S. 672, 1921; *J. König*, Die Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe, 5. Aufl., 1, 312, 1923.

<sup>2</sup> Referate in der Zeitschr. f. analyt. Chem. 43, 185, 1904.

<sup>3</sup> *E. Ernst* u. *J. Barasits*, diese Zeitschr. 209, 438, 1929.

<sup>4</sup> *A. Neumann*, Zeitschr. f. physiol. Chem. 37, 115, 1902/03; 43, 32, 1904/05; *J. P. Gregersen*, ebendasselbst 53, 453, 1907.

<sup>5</sup> *K. Samson*, diese Zeitschr. 208, 230, 1929.

salpetersaurer Ammoniumnitratlösung<sup>1</sup> vermenget, sodann 1 cem 10 %ige Ammoniummolybdatlösung hinzugegeben und mit einem dünnen Glasstab energisch durchgemischt. Bei der Zugabe der Molybdatlösung scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, welcher sich jedoch rasch auflöst; nach einer 10 bis 15 Sekunden dauernden Mischung beginnt die Lösung sich wieder zu trüben (mit einer gelblich-grünen Farbe), dann wird der Glasstab entfernt und das Zentrifugenrohr bis zum anderen Tage auf warmem Platze stehengelassen. Sodann läßt man in das Zentrifugenrohr 1 bis 2 cem 1 %ige KNO<sub>3</sub>-Lösung tropfen und zentrifugiert den Niederschlag ab (mit der Handzentrifuge setzt sich der Niederschlag nach einem Zentrifugieren von 2 bis 3 Minuten gut ab). Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird auf die schon bekannte Weise abgesaugt und der Niederschlag zwei- bis dreimal mit 5 cem 1 %iger Kaliumnitratlösung (ohne stärkeres Aufwirbeln) ausgewaschen (das Auswaschen ist beendet, wenn die Waschflüssigkeit nicht mehr sauer reagiert). Dann werden zum ausgewaschenen Niederschlag 4 cem n/50 NaOH-Lösung hinzugegeben, in welcher sich der Niederschlag mittels Schüttelns auflöst, die vollkommen klargewordene Lösung wird mit 0,5 cem Formaldehydlösung<sup>2</sup> vermischt und der Überschuß der Lauge mit n/50 HCl-Lösung zurücktitriert. Die Titrierung wird so durchgeführt, daß die Mischung der 4 cem NaOH- und 0,5 cem Formaldehydlösungen auch separat titriert wird (Blindtitrierung), wodurch sich jener Fehler eliminiert, welchen der eventuelle Carbonatgehalt der NaOH-Lösung verursachen könnte. Aus den Resultaten der Titrierung kann der prozentuale P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt des Tabaks nach folgender Formel berechnet werden:

$$P_2 O_5 \% = \frac{5,06 (a - b)}{c \cdot 10}$$

$a$  = zur Blindtitrierung verbrauchte Kubikzentimeter n/50 HCl-Lösung  
(1 cem = 0,0221 mg P = 0,0506 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>),

$b$  = zur Zurücktitrierung verbrauchte Kubikzentimeter n/50 HCl-Lösung,

$c$  = zur Bestimmung gebrauchte Aschenlösung in Kubikzentimetern.

Nach der geschilderten Mikromethode haben wir das Phosphat in 15 Tabakmustern bestimmt. Die gewonnenen Resultate sowie die Daten der zur Kontrolle durchgeführten makrogravimetrischen<sup>3</sup> Bestimmungen sind in der Tabelle VII zusammengefaßt, woraus ersichtlich ist, daß die mikrotitrimetrische Methode zur Bestimmung des Phosphatgehalts der Tabakasche mit gutem Resultate gebraucht werden kann.

<sup>1</sup> 200 g Ammoniumnitrat werden in etwa 400 cem Wasser gelöst, 130 cem konzentrierte Salpetersäure (50 %ig) hinzugegeben und mit Wasser auf 600 cem aufgefüllt.

<sup>2</sup> 20 cem Formalin + 50 cem Wasser + 1 cem 1 %ige Phenolphthaleinlösung + n/10 NaOH-Lösung bis zur schwachen Rosafärbung und mit Wasser auf 100 cem ergänzt.

<sup>3</sup> Die makrogravimetrische Bestimmung erfolgte in der Asche von je 2 g Tabak nach Woy (*Treadwell*, Lehrb. d. analyt. Chem. 11. Aufl., 2, 37, 1923).

Tabelle VII.

Nr.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Differenz %
	Mikrotitrimetrisch bestimmt %	Makrogravimetrisch bestimmt %	
1	0,46	0,45	+ 0,01
2	0,42	0,43	- 0,01
3	0,48	0,48	0
4	0,50	0,53	- 0,03
5	0,59	0,57	+ 0,02
6	0,55	0,57	- 0,02
7	0,63	0,63	0
8	0,59	0,60	- 0,01
9	0,65	0,64	+ 0,01
10	0,66	0,65	+ 0,01
11	0,59	0,65	- 0,06
12	0,67	0,66	+ 0,01
13	0,70	0,69	+ 0,01
14	0,66	0,71	- 0,05
15	0,67	0,72	- 0,05

*Bestimmung des Sulfats.*

Der in den Pflanzen hauptsächlich in organischer Form vorhandene Schwefel bleibt nach der Verbrennung in der Asche als Sulfatschwefel zurück. Bezüglich dessen, mit welchem großem Schwefelverlust die Verbrennung verbunden ist und mit welchem Verbrennungsverfahren der Verlust auf das Minimum herabgesetzt werden kann, haben *Beistle*<sup>1</sup> wie auch *Sherman*<sup>1</sup> eingehende Untersuchungen durchgeführt. Aus diesen Untersuchungen ist ersichtlich, daß die direkte Verbrennung der pflanzlichen Substanzen mit großem Schwefelverlust verbunden ist (67 bis 92 %), und von den verschiedenen Verbrennungsmethoden ergab das Schmelzen mit KOH + KNO<sub>3</sub> die höchsten Ergebnisse. Wir haben ähnliche Untersuchungen auch mit Tabak durchgeführt (je 5 g Tabak wurden verbrannt bzw. mit KOH + KNO<sub>3</sub> zusammengeschmolzen und das Sulfat in der salzsauren Lösung der Tabakasche bzw. in dem Schmelzprodukt als BaSO<sub>4</sub> bestimmt) und die in der Tabelle VIII dargestellten Ergebnisse gewonnen.

Tabelle VIII.

Nr.	SO <sub>4</sub> in der Asche bestimmt %	SO <sub>4</sub> durch Schmelzen mit KOH + KNO <sub>3</sub> bestimmt %
1	1,16	1,31
2	0,90	1,17
3	1,03	1,13

<sup>1</sup> l. c.

Laut den Daten der Tabelle VIII ist die direkte Verbrennung des Tabaks bei weitem nicht mit solch großem Schwefelverlust verbunden, wie es die oben erwähnten Verfasser bei anderen pflanzlichen Substanzen beobachteten, was aus der stark alkalischen Eigenschaft der Tabakasche erklärlich ist.

Nach unseren Untersuchungen ergibt die Sulfatbestimmung in der Tabakasche mit dem durch das Schmelzen mit  $\text{KOH} + \text{KNO}_3$  gewonnenen Wert ein gut übereinstimmendes Resultat, wenn wir die Bestimmung auf die unten angegebene Weise durchführen. Beim Auflösen der Tabakasche in  $\text{HCl}$  konnte man  $\text{H}_2\text{S}$ -Geruch beobachten, was so erklärlich ist, daß bei der Verbrennung die Kohle das Sulfat teilweise zum Sulfid reduziert, und dadurch tritt bei der Sulfatbestimmung ein Sulfatverlust ein. Dieser Verlust kann so vermieden werden, daß das in der Tabakasche vorhandene Sulfid — vor dem Auflösen der Asche in Salzsäure — zum Sulfat oxydiert wird. Zu diesem Zwecke wird die Asche mit ammoniakalischer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung durchfeuchtet, auf dem Wasserbade eingetrocknet und sodann in Salzsäure gelöst. So verfahren haben wir bei der Auflösung der Asche in Salzsäure keinen  $\text{H}_2\text{S}$ -Geruch wahrgenommen und bekamen bei den untersuchten Tabaken höhere Sulfatwerte (1,28, 1,11, 1,08 % Sulfat), welche mit den durch das Schmelzen mit  $\text{KOH} + \text{KNO}_3$  gewonnenen Werten (Tabelle VIII) gut übereinstimmen. Auf Grund dessen können wir behaupten, daß die direkte Verbrennung des Tabaks mit keinem Schwefelverlust verbunden ist.

Zur titrimetrischen Bestimmung des Sulfats in der Tabakasche zeigte sich die von Müller<sup>1</sup> stammende Benzidinmethode als die geeignetste, welche auch bei Bestimmung des Sulfats des Harns Anwendung findet<sup>2</sup>. Die Sulfatbestimmung nach der Benzidinmethode beruht darauf, daß auf Wirkung des salzsauren Benzidins das Sulfat sich laut folgender Gleichung;  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{HCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NaCl}$  als im Wasser schwer lösliches Benzidinsulfat abscheidet: im Filtrat wird aus der Verminderung des mit  $\text{NaOH}$  direkt titrierbaren Salzsäuregehalts der zur Fällung des Sulfats gebrauchten salzsauren Benzidinlösung das Sulfat bestimmt. Diese Methode hat Raschig<sup>3</sup> derart modifiziert, daß er das abfiltrierte Benzidinsulfat mit Wasser kocht und die durch die Hydrolyse des Benzidinsulfats frei gemachte Schwefelsäure titriert.

Zur Untersuchung dessen, ob bei kleinen Sulfatmengen die direkte oder die indirekte Benzidinmethode bessere Resultate gibt, haben wir einige Bestimmungen mit genau bekannte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Mengen enthaltenden Lösungen durchgeführt. Beim indirekten Verfahren wurden zu der in einen 50-ccm-Meßkolben gegebenen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung 5 ccm salzsaure Ben-

<sup>1</sup> W. J. Müller, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1587, 1902; W. J. Müller u. K. Dürkes, Zeitschr. f. analyt. Chem. **42**, 477, 1903.

<sup>2</sup> L. Pincussen, Mikromethodik, 3. Aufl., S. 24, 1925.

<sup>3</sup> F. Raschig, Zeitschr. f. analyt. Chem. **43**, 112, 1904.

zidinlösung<sup>1</sup> (der n/100 NaOH-Verbrauch der Lösung war bekannt) hinzugegeben, gut durchgeschüttelt, bis zur Marke aufgefüllt, abfiltriert und 20 ccm des Filtrats mit n/100 NaOH in Gegenwart von Phenolphthalein titriert. Es wurden bei der direkten Bestimmung zu den in ein Zentrifugenrohr abgemessenen 5 ccm Natriumsulfatlösung 5 ccm salzsaure Benzidinlösung hinzugegeben, der Gehalt des Rohres mit einem dünnen Glasstab gründlich durchgemischt und nach 10 Minuten das abgeschiedene Benzidinsulfat abzentrifugiert (mit der Handzentrifuge setzt sich der Niederschlag nach 5 minutigem Zentrifugieren gut ab). Die Flüssigkeit wird von dem Niederschlag abgesaugt und nach dem schon erwähnten Verfahren dreimal mit je 5 ccm Benzidinsulfatlösung<sup>2</sup> ausgewaschen. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit wenig Wasser in einen 100-ccm-Erlenmeyerkolben übergeführt und nach Kochen mit n/100 NaOH-Lösung mit Phenolphthalein als Indikator (5 Tropfen 1%iger Phenolphthaleinlösung) titriert. Die Resultate der Bestimmungen enthält die Tabelle IX.

Tabelle IX.

Nr.	Abgewogenes SO <sub>4</sub> mg	SO <sub>4</sub> durch indirektes Titrieren		SO <sub>4</sub> durch direktes Titrieren	
		mg	Differenz mg	mg	Differenz mg
1	0,43	0,48	+ 0,05	0,39	- 0,04
2	0,86	0,84	- 0,02	0,84	- 0,02
3	1,29	1,56	+ 0,27	1,32	+ 0,03
4	2,15	2,04	- 0,11	2,10	- 0,05
5	4,30	4,49	+ 0,19	4,28	- 0,02

Aus den Daten der Tabelle IX ist ersichtlich, daß bei der Bestimmung kleiner Sulfatmengen das direkte Benzidinverfahren bessere Resultate gibt. Nach den Beobachtungen von Müller, Raschig und Knorre<sup>3</sup> wirkt bei der Benzidinmethode die Gegenwart von Ferrieisen (speziell FeCl<sub>3</sub>) störend, weshalb das Ferrieisen zuerst abzuscheiden oder zu reduzieren ist (Ferroeisen wirkt nicht störend). Raschig empfiehlt zu diesem Zwecke die Anwendung von Hydrazinchlorhydrat. Demgegenüber stellten Friedheim und Nydegger<sup>4</sup> fest, daß das Ferrieisen, wenn auf ein Molekül SO<sub>4</sub> weniger als zwei Atome Eisen fallen, nicht stört, und so ist es nicht notwendig, vorerst zu reduzieren. Zu ähnlichen Resultaten führten auch unsere Untersuchungen; es kann also das

<sup>1</sup> 2 g Benzidin (Merck) werden mit wenig Wasser zerrieben, mit Wasser in einen 1000-ccm-Meßkolben übergeführt, 2,5 ccm konzentrierte HCl (1,19) hinzugegeben, gut durchgeschüttelt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Wenn die Lösung trübe ist, dann wird filtriert und das Filtrat zur Sulfatbestimmung angewendet.

<sup>2</sup> 1 g Benzidinsulfat wird mit 1 Liter Wasser gut durchgeschüttelt, abfiltriert und zum Filtrat noch 1 Liter Wasser gegeben.

<sup>3</sup> G. Knorre, Zeitschr. f. analyt. Chem. 45, 776, 1906.

<sup>4</sup> O. Nydegger, Chem. Ztg. 52, 318, 1928.

Sulfat in der Eisen enthaltenden Tabakasche mit dem Benzidinverfahren ohne Reduzierung des Ferrieisens bestimmt werden.

Auf Grund des Gesagten wird die Bestimmung des Sulfats in der Tabakasche folgenderweise durchgeführt:

Es wird von dem Untersuchungstabakpulver 1 g in einer Platinschale verbrannt, die Asche mit 1 ccm 10 %igem Ammoniak und mit 1 ccm 3 %iger  $H_2O_2$ -Lösung durchfeuchtet, auf dem Wasserbad eingetrocknet und diese Operation wiederholt. Sodann wird die Asche in der notwendigen Menge verdünnter Salzsäure aufgelöst, in einen 25-ccm-Meßkolben übergeführt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, filtriert und aus dem Filtrat 5 ccm (= 0,2 g Tabak) in ein Zentrifugenrohr abgemessen. Die salzsaure Lösung wird in Gegenwart von Methylorange mit n/10 NaOH-Lösung genau neutralisiert und die Bestimmung wie bei der direkten Bestimmung von kleinen Sulfatmengen auf die angegebene Weise durchgeführt.

Aus den zu der Titrierung verbrauchten Kubikzentimetern n/100 NaOH-Lösung kann der prozentuale Sulfatgehalt des Tabaks nach folgender Formel berechnet werden:

$$SO_4 \% = \frac{a \cdot 0,4803}{2}$$

$a$  = zur Titrierung verbrauchte Kubikzentimeter n/100 NaOH-Lösung (1 ccm = 0,4803 mg  $SO_4$ ).

In der Tabelle X sind die Resultate der mit zwölf Tabakmustern durchgeführten mikrotitrimetrischen Sulfatbestimmungen zusammengefaßt. Zur Kontrolle der Mikrowerte wurde das Sulfat in der Asche (die Asche wurde mit  $H_2O_2$  oxydiert) gravimetrisch als  $BaSO_4$  bestimmt. Die mitgeteilten Daten beweisen, daß die mikrotitrimetrische Benzidinmethode zur Bestimmung des Sulfatgehalts der Tabake mit gutem Erfolg gebraucht werden kann.

Tabelle X.

Nr.	$SO_4$		$SO_4$ -Differenz %
	Mikrotitrimetrisch bestimmt %	Makrogravimetrisch bestimmt %	
1	0,69	0,79	— 0,10
2	0,81	0,94	— 0,13
3	0,80	0,89	— 0,09
4	0,87	0,86	+ 0,01
5	0,90	0,95	— 0,05
6	1,22	1,17	+ 0,05
7	1,24	1,21	+ 0,03
8	1,30	1,21	+ 0,09
9	1,34	1,35	— 0,01
10	1,47	1,50	— 0,03
11	1,60	1,59	+ 0,01
12	1,60	1,66	— 0,06

### Zusammenfassung.

Die Kenntnis der K-, Ca-, Cl-,  $P_2O_5$ -,  $SO_4$ -Mengen und der Alkalität in der Tabakasche hat hinsichtlich der Glimmfähigkeit des Tabaks große Bedeutung.

Da die Bestimmung dieser Aschenbestandteile mit den gewöhnlich gebrauchten gravimetrischen Methoden (besonders wenn von Massenuntersuchungen die Rede ist) sehr langwierig und kostspielig ist (sie beanspruchen viel Chemikalien, Gas usw.), schien auch zu diesem Zwecke die Anwendung der mikrotitrimetrischen Methoden sehr begründet. Die bei den physiologischen Untersuchungen gebrauchten mikrotitrimetrischen Methoden (Kalium nach *Kramer-Tisdall*, Calcium oxydimetrisch, Chlor nach *Volhard*, Phosphat nach *Neumann-Samson*, Sulfat mit der Benzidinmethode bestimmt) können mit Berücksichtigung der von uns angegebenen Modalitäten zur Bestimmung der Bestandteile der von sehr kleinen Tabakmengen gewonnenen Tabakasche gut gebraucht werden. Die Mikrowerte stimmten in jedem Falle mit den nach gravimetrischen Methoden (von größeren Tabakmengen ausgehend) gewonnenen Kontrollwerten gut überein.

---

DEBRECENI EGYETEM KÖNYVTÁR

13245/1958

<b>Collazo, J. A., G. Liss und C. Pi-Suñer Bayo.</b> Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß der enteralen Zufuhr von Hefe-Bio-katalysatoren auf den Ablauf der chemischen Prozesse in Muskel und Leber beim Training . . . . .	326
<b>Koch, Käte.</b> Bestimmung der Phosphatid- $P_2O_5$ für kleine Mengen Serum unter Benutzung der gravimetrischen Strychnin-Molybdän-Methode . . . . .	334
<b>Schulz, Fr. N.</b> Zur Biologie des Mehlwurms ( <i>Tenebrio molitor</i> ). I. Mitteilung: Der Wasserhaushalt . . . . .	340
<b>Rosenthal, Otto.</b> Die Vergärbarkeit verschiedener Zuckerarten durch Rattenleber. Ihre Abhängigkeit vom Ernährungszustand des Versuchstieres und von jahreszeitlichen Einflüssen. (Untersuchungen über Milchsäuregärung von Warmblütergeweben. III.) .	354
<b>Lustig, B.</b> Bemerkung zur Mitteilung von I. A. Smorodinzew und A. N. Adowa . . . . .	385
<b>Schreiber, H. und W. Friedrich.</b> Über Nachweis und Intensität der mitogenetischen Strahlung. I. . . . .	386
<b>Dahmlos, J. und A. Solé.</b> Permeabilitätsstudien. III. Mitteilung: (Cholesterin und Lecithin im Wasser- und Säure/Basenhaushalt.)	401
<b>Bodnár, J. und Ladislaus Barta.</b> Einfache und schnelle mikroanalytische Tabakuntersuchungsmethoden. III. Mitteilung: Die mikrotitrimetrische Bestimmung der die Glimmfähigkeit des Tabaks beeinflussenden Aschenbestandteile (Kalium, Calcium, Chlor, Sulfat und Phosphat) . . . . .	429
<b>Bodnár, J. und Vitéz Ladislaus Nagy.</b> Einfache und schnelle mikroanalytische Tabakuntersuchungsmethoden. IV. Mitteilung: Vereinfachte mikrotitrimetrische Methode zur Bestimmung des Nicotins . . . . .	452
<b>Bingold, K.</b> Oxydationssteigernde Wirkung von Blutfarbstoffen . .	457
<b>Niethammer, Anneliese.</b> Bio- und Histochemie pflanzlicher Früchte und Samen. II. (Reife- und Alterserscheinungen.) . . . . .	462
<b>Rosenthal, Fritz.</b> Versuche über den Abbau der $\beta$ -Oxybuttersäure am Gesamtorganismus im Zusammenhang mit dem Kohlenhydratstoffwechsel. . . . .	472
<b>Rydbom, Margareta.</b> Versuche über die Wachstumswirkung von Carotinoiden . . . . .	482
<b>Kochmann, M.</b> Einfluß der Kationen der Ringerlösung auf die Gefäßweite des Froschpräparates. . . . .	488
<b>Gál.</b> Nachtrag zur Arbeit: Die Störung der Resorption bei Mangel an Vitamin B . . . . .	492
Berichtigung . . . . .	493
Autorenverzeichnis . . . . .	494

Soeben erschien:

# Correlationen II

Erste Hälfte

**Physiologie und Pathologie der Hormonorgane. Regulation von Wachstum und Entwicklung. Die Verdauung als Ganzes. Die Ernährung des Menschen als Ganzes. Die correlativen Funktionen des autonomen Nervensystems. Regulierung der Wasserstoffionen-Konzentration.**

Bildet Band XVI, Erste Hälfte vom Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie. Herausgegeben von A. Bethe, G. v. Bergmann, G. Embden, A. Ellinger †

Mit 245 Abbildungen. XIII, 1159 Seiten. 1930  
RM 121.—; in Halbleder gebunden RM 129.—

Inhaltsübersicht:

Physiologie und Pathologie der Hormonorgane. — Morphologie der inneren Sekretion und der inkretorischen Organe. Von Professor Dr. Alfred Kohn-Prag. — Chemie der Hormonorgane und ihrer Hormone. Von Professor Dr. Otto Fürt. — Physiologie der Schilddrüse. Von Professor Dr. Isaak Abelin-Bern. — Physiologie der Schilddrüse. Von Privatdozent Dr. Robert Isenschin. — Epithelkörperchen. Von Professor Dr. Friedrich Pineles-Wien. — Professor Dr. Josef Wiesel †-Wien. — Die Hypophyse. Von Professor Dr. Josef Wiesel †-Wien. — Die Physiologie der Zirbeldrüse. Von Professor Dr. Josef Wiesel †-Wien. — Nebennieren. Von Professor Dr. Josef Wiesel †-Wien. — Privatdozent Dr. H. Staub-Heidelberg. — Correlationen der Hormonorgane. Von Professor Dr. Hermann Zondek-Berlin und Dr. Gertrud Kestner-Hamburg. — Regulation von Wachstum und Entwicklung. <sup>3</sup> Der Einfluß der inkretorischen Funktionen des Nervensystems auf Wachstum und Differenzierung. Von Privatdozent Dr. Schulze-Würzburg-München. — Regulation von Wachstum, Entwicklung und Regeneration durch Umweltsfaktoren. Von Professor Dr. Günther Hertwig-Rostock und Professor Dr. Paula Hertwig-Berlin. — Die Verdauung als Ganzes. Von Professor Dr. Otto Kestner-Hamburg. — Die Ernährung des Menschen als Ganzes. Von Professor Dr. Otto Kestner-Hamburg. — Die correlativen Funktionen des autonomen Nervensystems. — Klinische funktionelle Pathologie des vegetativen Nervensystems. Von Professor Dr. Gustav v. Bergmann-Berlin. — Die Regulierung der Wasserstoffionenkonzentration. Von Professor Dr. Klöthilde Gollwitzer-Meier-Berlin.

Zweite Hälfte: **Gefäßapparat und Herz der höheren Tiere, besonders des Menschen, in Abhängigkeit vom Nervensystem. Regulation des Stoffwechsels. Mineralstoffwechsel.**  
Erscheint Ende 1930

*Jeder Band ist einzeln käuflich, jedoch verpflichtet die Abnahme eines Teiles eines Bandes zum Kauf des ganzen Bandes.*

---

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN