

Konduktometrijska i potenciometrijska titracija nikotina I. Elektrokemijska titracija nikotina octenom kiselinom i supstituiranim octenim kiselinama

M. Deželić i B. Stančić

Institut za kemiju Medicinskog fakulteta, Sarajevo

Primitljeno 14. septembra 1953.

Konduktometrijskom i potenciometrijskom titracijom istraženi su sistemi nikotina s octenom, monoklorooctenom, diklorooctenom, triklorooctenom, cijanooctenom, aminoocetnom i dietilooctenom kiselinom. Neutralizacija nastaje pri ekvimolarnom odnosu komponentenata. Prema tome se nikotin u vodenoj otopini ponaša kao jednokisela baza.

U nekim našim prijašnjim radovima određivali smo sastav molekularnih spojeva nikotina različitim fizikalno kemijskim metodama^{1, 2, 3}. Nikotin, kao izrazito bazična supstancija, stvara s anorganskim i organskim kiselinama molekularne spojeve tipa soli. Sastav organskih soli nikotina, naročito s monokarbonskim kiselinama, nije se mogao odrediti uobičajenim analitičkim metodama, odnosno elementarnom analizom, jer redovno ti spojevi ne će kristalizirati, a mnogi dolaze u tekućem stanju. Tekući pak spojevi nikotina, na primjer s alifatskim kiselinama, nisu tako stabilni, da bi se mogli čistiti destilacijom u vakuumu, pa se nisu mogli prirediti u čistom stanju, koje je potrebno za analizu.

U literaturi ima vrlo malo podataka o nikotinskim spojevima s alifatskim monokarbonskim kiselinama, vjerojatno zato, što se ti spojevi ne mogu dobiti preparativnim putem u kristaliziranom stanju. Napominjemo, da, naprotiv, soli nikotina s dikarbonskim kiselinama redovno dobro kristaliziraju. Mi smo sastav tekućih nikotinskih spojeva određivali različitim fizikalno-kemijskim metodama. Ova naša istraživanja imaju ujedno i izvjesno praktično značenje, jer nikotinske soli služe, zbog jakog fiziološkog djelovanja i otrovnosti, kao insekticidi, naročito u poljoprivredi.

Nikotin gradi s organskim kiselinama tri tipa spojeva, kad komponente reagiraju u bezvodnom stanju, i to: jedna molekula nikotina spaja se s jednom, dvije ili tri molekule kiseline. Najčešći su spojevi sa tri molekule kiseline. Slične smo takve odnose našli i kod kristaliziranih nikotinskih soli s aromatskim kiselinama⁴.

Vrlo je malo istraživano ponašanje vodenih otopina nikotina prema kiselinama. Taj smo problem prvi put dotakli u kalorimetrijskim istraživanjima⁵.

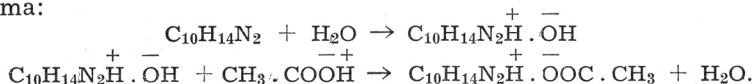
U ovom smo radu upotrebili dvije elektrokemijske metode: konduktometriju i potenciometriju. Tom smo metodikom mogli proširiti područje prijašnjih naših istraživanja, jer se njome mogu obuhvatiti sistemi nikotina sa svim kiselinama, koje se otapaju u vodi⁶.

U ovdje istraženim sistemima, gdje se odigravala reakcija neutralizacije između slabe baze nikotina ($K_1 = 6,03 \cdot 10^{-4}$ i $K_2 = 7,76 \cdot 10^{-9}$) i organskih kiselina različitih jakosti, oblik je izoterma elektrovodljivosti različit. Na primjer: u sistemima s jakim kiselinama (trikloroocetnom kiselinom) ekvivalentna je točka izrazitija nego kod slabih kiselina (aminoocetene kiseline).

Na krivuljama, gdje su predočene promjene pH u ovisnosti o molekularnoj koncentraciji kiselina, može se uvijek jasno vidjeti skok pri ekvivalentnoj točki.

Nikotinacetat opisao je prvi P. Schwebel⁷ i naveo, da ta sol ima sastav: $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_2H_4O_2$, a dobio ju je neutralizacijom nikotina octenom kiselinom. Spoj nikotina s trikloroocetnom kiselinom prvi je opisao G. Florence⁸ kao amorfnu sol, koja na zraku prelazi u prozirni lak. Sastav toga spoja nije određio. U našim smo prijašnjim radovima našli, da acidum aceticum glaciale s nikotinom stvara spoj: $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3C_2H_4O_2$, dok smo za halogenoocetene kiseline našli da grade dva tipa spojeva: 1 nikotin + 2 kiseline i 1 nikotin + 3 kiseline. Prvi tip spoja stvaraju monokloroocetena i dikloroocetena, a drugi trikloroocetena kiselina^{1, 3}. Do istih je rezultata došao kasnije i S. F. Babak⁹ u svom radu »Viskozitet i gustoća binarnih smjesa nikotina«. Rezultati, koje smo dobili konduktometrijskom i potenciometrijskom titracijom, razlikuju se od prijašnjih naših nalaza. To je razumljivo, jer smo prije radili s bezvodnim komponentama, a u ovom smo radu uzimali vodene otopine. Pri miješanju čistih komponenta nije se mogla postići dovoljna elektrovodljivost.

Na analogan način kao kod amonijaka i amina možemo tumačiti bazično ponašanje nikotina u vodi, t. j. prijelaz protona vode nikotinu prema jednadžbama:



Drugačije će, međutim, reagirati nikotin u bezvodnim otopinama. Tu dakako ne mogu nastati hidroksilni ioni, nego dolaze do izražaja afinitetske sile nedisociiranih molekula. Kada se bezvodni nikotin miješa s bezvodnim kiselinama, dolazi do stvaranja adicionih molekularnih spojeva — aditivnih kompleksa. Budući da su sada prilike drugačije, i sastav je tih spojeva drugačiji.

Poznato je, da nikotin stvara s vodom hidrat sastava: $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3H_2O$. Prvi je opisao stvaranje hidrata C. S. Hudson¹⁰, ali mu nije naveo sastav. Piridin stvara također hidrat sa tri molekule vode. Zanimljivo je također, da se piridin ponaša u vodenoj otopini kao jednokisela baza¹². Odatle bismo mogli zaključiti, da vezivanje vode u molekuli nikotina ide također na piridinsku jezgru, dok pirolidinska jezgra, koja je N-metilirana, ne pokazuje, vjerojatno, afinitete prema vodi. U piridinskom dijelu molekule nikotina leži prema tome i baziцитet nikotina u vodenoj otopini. Stvoreni nikotin hidrat razređivanjem vodom disociira hidroksilne ione. Doista smo mogli eksperimentalno pokazati, da u sistemu nikotin — voda, nikotinhidrat u vodi disociira i elektrovodljivost naglo raste¹¹.

Na osnovu konduktometrijskih i potenciometrijskih krivulja uspjeli smo dokazati, da u svim istraženim sistemima s nikotinom ekvivalentne točke na izotermama elektrovodljivosti, odnosno prelazni potencijali na potenciometrijskim krivuljama padaju u područje ekvimolarnih odnosa. Otuda slijedi:

- 1) da se nikotin u vodenoj otopini ponaša kao jednokiselna baza;
- 2) da vodene otopine nikotina grade s monokarbonskim kiselinama soli tipa amonijeve soli.

Ovi rezultati daju također putokaz za kvantitativno određivanje nikotina potenciometrijskom i konduktometrijskom titracijom.

EKSPERIMENTALNI DIO

Čišćenje supstancija. Nikotin, koji smo upotrebljavali u ovom radu, potjecao je od Tvornice nikotina iz Skoplja. Sadržavao je 95,5% nikotina, što smo odredili pikrinskom kiselinom po metodi B. Phyl i O. Schmitta.⁴³ Nakon temeljitog čišćenja, obradivanjem čvrstim NaOH, filtriranjem, sušenjem i destiliranjem u vakuumu, dobili smo potpuno bistar i bezbojan 100%-ni nikotin. Čistoću smo kontrolirali mjerenjem indeksa loma, koji je iznosio $n_D^{25} = 1,5215$, zatim određivanjem specifične težine $d_4^{20} = 1,0096$ i određivanjem vrelišta $t = 246,2 - 246,9^\circ \text{C}$. Specifična vodljivost očišćenog nikotina bila je $\kappa = 5,1 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} / \text{cm}^{-1}$ pri 25° .

Upotrebljene kiseline također smo pažljivo čistili prekrizacijom i destilacijom u vakuumu, a njihovu smo čistoću kontrolirali refraktometrijski i konduktometrijski. Za priređivanje otopina upotrebljavali smo dvostruko destiliranu vodu, koja je imala specifični otpor pri 25° oko 100.000 Ohma.

Aparatura i mjerenje. Konduktometrijska mjerenja vršili smo mostom sa suhim ispravljačkim stanicama¹⁴ i Philipsovom aparaturom za određivanje elektrovodljivosti »Philoscop G. M. 4140« sa čvrsto fiksiranim elektrodama »Philips G. M. 4221«, a kao izvor struje za otporni most služio je nisko frekventni oscilator ca. 1000 Hz.

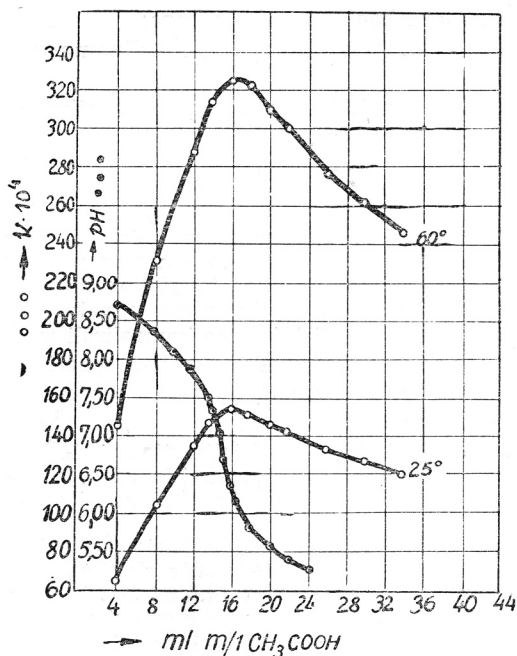
Potenciometrijska mjerenja vršili smo Philipsovim univerzalnim pH-metrom G. M. 4491, uz upotrebu staklene elektrode »Philips G. M. 4241«.

Kod konduktometrijskih titracija postizavali smo konstantnost temperature Höpplerovim termostatom, s maksimalnim promjenama $\pm 0,1^\circ$. Možemo pretpostaviti, da naše vrijednosti za elektrovodljivost odstupaju nešto od teoretski očekivanih, ali pregib, odnosno maksimum na izotermi elektrovodljivosti, na osnovu koga donosimo zaključke, bio je uvijek na istom mjestu. Specifične vodljivosti nisu korigirane, t. j. vodljivost vode nismo odbijali od vodljivosti smjesa, jer korekcije vrlo malo mijenjaju rezultate.

REZULTATI I DISKUSIJA

1. *Nikotin + octena kiselina.* Octena kiselina (Acetic Acid Glacial, May & Baker L. T. D., England) pročišćena je prekrizacijom i destilacijom u vakuumu. Molarna otopina nikotina titrirana je molarnom otopinom octene kiseline i pritom je mjerena promjena elektrovodljivosti, odnosno promjena pH. Na 15,42 ml M/1 nikotina = 2,5 g nikotina potrošena je praktički ista količina M/1 octene kiseline. Rezultati mjerenja prikazani su na dijagramu sl. 1. Na izotermama elektrovodljivosti, koje smo određivali pri 25° i 60° , vidimo izrazite maksimume pri 16 ml kiseline. To znači, da stvoreni nikotinacetat ima veću elektrovodljivost od čistih komponenata, iz kojih je nastao. Mali pomak maksimuma u stranu kiseline, vjerojatno nastaje zbog hidrolize nastalog spoja. Izračunani temperaturni koeficijent vodljivosti dx/dt ima maksimalnu vrijednost pri 15,5 ml octene kiseline.

Skok potencijala na pH-krivulji nalazi se između 15—16 ml kiseline, dok izraz $\Delta \text{pH} / \Delta \text{ml}$ ima svoju maksimalnu vrijednost pri 15,5 ml M/1 octene kiseline = 0,9004 g CH_3COOH . Odatle izlazi, da se 1 mol nikotina neutralizira s 1 ekvivalentom octene kiseline, pa nastaje spoj ekvimolekularnog sastava: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$.



Sl. 1. Sistem nikotin + octena kiselina. Izoterme elektrovodljivosti pri 25° i 60°. pH-krivulja je pri 20°. Ekvivalentna točka leži pri 15,5 ml M/l octene kiseline (titrirano je 15,42 ml M/l nikotina).

Fig. 1. System Nikotin + Essigsäure. Kurven der Leitfähigkeitstitionen bei 25° und 60°. Kurve der potentiometrischen Titration bei 20°. Der Äquivalenzpunkt liegt bei 15,5 ccm molarer Essigsäure (= 15,42 ccm M -Nikotinlösung = 2,5 g Nikotin).

2. *Nikotin + monokloroctena kiselina.* Monokloroctena kiselina (Acidum monochloraceticum, puriss, Merck) koncentracije $M/50$ služila je za titiranje 15 ml $M/50$ otopine nikotina (= 0,05 g nikotina). Potrošilo se do ekvivalentne točke 15 ml $M/50$ kiseline. Na izotermama elektrovodljivosti (sl. 2), koje smo dobili određivanjem vodljivosti pri 25° i 35°, ne vidi se jasno, gdje leži ekvivalentna točka, ali zapažamo, da elektrovodljivost, dodatkom monokloroctene kiseline, stalno raste. Na potenciometrijskoj krivulji se naprotiv vidi jasno prelazni potencijal pri 15 ml kiseline.

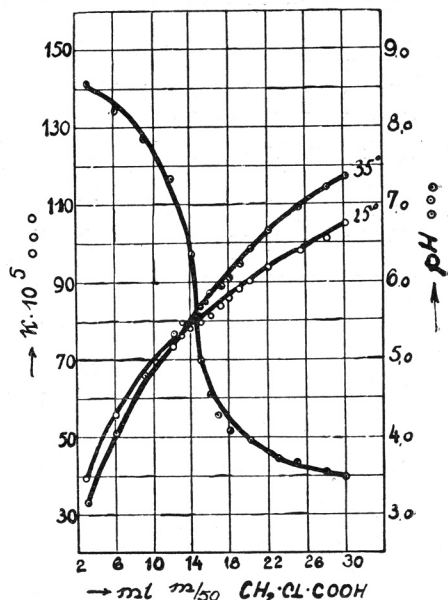
Na temelju promjene pH-vrijednosti možemo zaključiti, da se jedan mol nikotina neutralizira s jednim molom (= gramekvivalentom) monokloroctene kiseline. Pritom nastaje spoj ekvimolekularnog sastava: $C_{10}H_{14}N_2 \cdot CH_2Cl \cdot COOH$.

3. *Nikotin + dikloroctena kiselina.* Otopinom $M/50$ dikloroctene kiseline (Acidum dichloraceticum, pro analysi, Merck) titirali smo 15 ml $M/50$ nikotina. Rezultati mjerenja prikazani su na dijagramu sl. 3. Na izotermama elektrovodljivosti, pri 25° i 45°, vide se jasno prelazne točke, pregibi, kod 15 ml kiseline. Elektrovodljivost postepeno raste dodatkom kiseline do prelazne točke, i nakon toga, daljim dodatkom kiseline, naglo se uzdiže. Isto tako se nalazi prelazni potencijal (ekvivalentna točka) na pH-krivulji kod 15 ml $M/50$ dikloroctene kiseline.

Odatle izlazi, da se 1 mol nikotina neutralizira s 1 gramekvivalentom dikloroctene kiseline, a pritom nastaje spoj ekvimolekularnog sastava: $C_{10}H_{14}N_2 \cdot CHCl_2 \cdot COOH$.

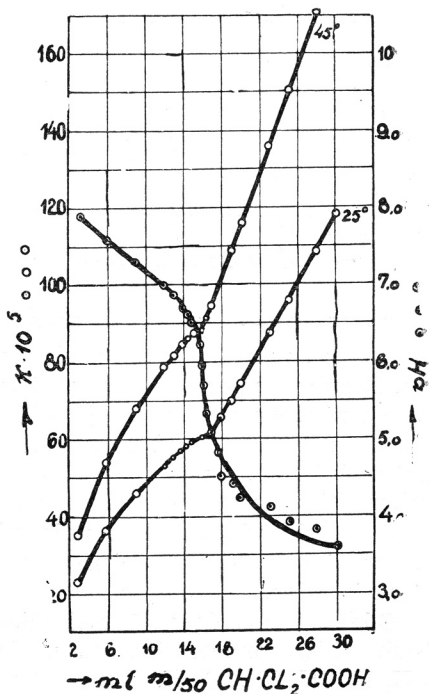
Sl. 2. Sistem nikotin + monokloroctena kiselina. Izoterme elektrovodljivosti pri 25° i 35°. Potenciometrijska krivulja pri 20°. Ekvivalentna točka leži pri 15 ml $M/50$ monokloroctene kiseline, što odgovara 15 ml $M/50$ nikotina.

Fig. 2. System Nikotin + Monochloressigsäure. Kurven der Leitfähigkeitstirationen bei 25° und 35°. Kurve der potentiometrischen Titration bei 20°. Der Äquivalenzpunkt liegt bei 15 ccm $M/50$ -Monochlor-essigsäure (= 15 ccm $M/50$ -Nikotinlösung).



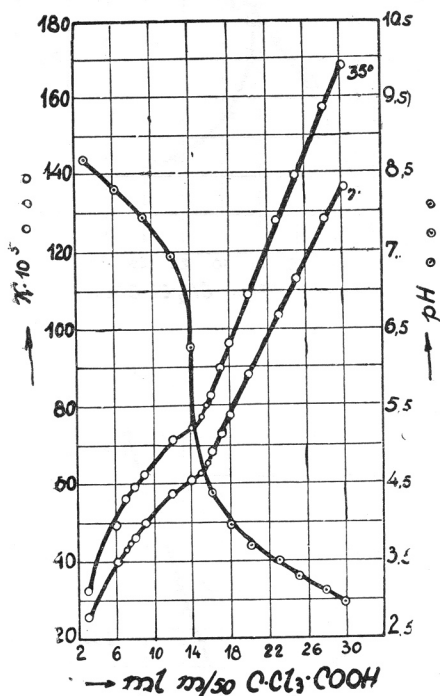
Sl. 3. Sistem nikotin + dikloroctena kiselina. Izoterme elektrovodljivosti pri 25° i 45°. Potenciometrijska krivulja pri 20°. Ekvivalentna točka leži pri 15 ml $M/50$ dikloroctene kiseline, što odgovara 15 ml $M/50$ nikotina.

Fig. 3. System Nikotin + Dichloressigsäure. Kurven der Leitfähigkeitstirationen bei 25° und 45°. Kurve der potentiometrischen Titration bei 20°. Der Äquivalenzpunkt liegt bei 15 ccm 0,02-molarer Dichloressigsäure-lösung (= 15 ccm 0,02-molarer Nikotinlösung).



4. *Nikotin + trikloroocetena kiselina*. Trikloroocetena kiselina (Trichloressigsäure, puriss, Ciba) u *M/50* otopini upotrebljena je za titiranje 15 ml *M/50* otopine nikotina. Rezultati mjerenja vide se na sl. 4. Na izotermama elektrovodljivosti, pri 25° i 35°, vidi se izraziti preging kod 15 ml *M/50* trikloroocetene kiseline. Dodatkom jake kiseline vodljivost raste do ekvivalentne točke, a nakon toga, daljim dodatkom kiseline, vodljivost ponovo jače raste, što se vidi na konduktometrijskoj krivulji. Na potenciometrijskoj krivulji vidi se jasno prelazna točka pri 15 ml *M/50* kiseline.

Prema tome možemo zaključiti, da se 1 mol nikotina neutralizira sa 1 molom trikloroocetene kiseline, stvarajući spoj sastava: $C_{10}H_{14}N_2 \cdot CCl_3 \cdot COOH$.



Sl. 4. Sistem nikotin + trikloroocetena kiselina. Izoterma elektrovodljivosti pri 25° i 35°. Potenciometrijska krivulja pri 20°. Ekvivalentna točka leži pri 15 ml *M/50* kiseline (= 15 ml *M/50* nikotina).

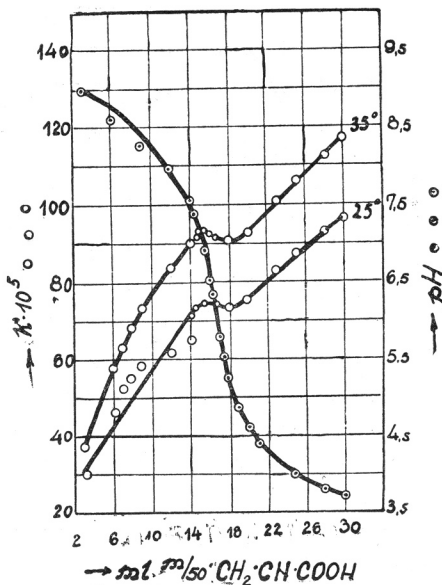
Fig. 4. System Nikotin+Trichloressigsäure. Kurven der Leitfähigkeitstirationen bei 25° und 35°. Kurve der potentiometrischen Titration bei 20°. Der Äquivalenzpunkt liegt bei 15 ccm 0,02-molarer Trichloressigsäurelösung (= 15 ccm 0,02-molarer Nikotinlösung).

5. *Nikotin + cijanoocetena kiselina*. Otopina *M/50* cijanoocetene kiseline (Cyanessigsäure, reinst, Merck), poslužila je za titraciju 15 ml *M/50* otopine nikotina. Rezultati mjerenja prikazani su u dijagramu sl. 5. Izoterme elektrovodljivosti mjerene pri 25° i 35° pokazuju postepeni porast vodljivosti nikotina dodatkom kiseline. Kod 15 ml *M/50* cijanoocetene kiseline vidi se na krivulji mali maksimum, a nakon toga neznatno opadanje vodljivosti, da bi većim dodatkom kiseline opet vodljivost naglo porasla. Znači, da je u ovom sistemu vodljivost slobodne kiseline veća od vodljivosti nastalog spoja. Na potenciometrijskoj krivulji vidi se prelazni potencijal također pri 15 ml *M/50* cijanoocetene kiseline.

Odatle izlazi, da se 1 mol nikotina neutralizira sa 1 molom cijanoocetene kiseline. Komponente stvaraju među sobom spoj ekvimolekularnog sastava: $C_{10}H_{14}N_2 \cdot CH_2 \cdot CN \cdot COOH$.

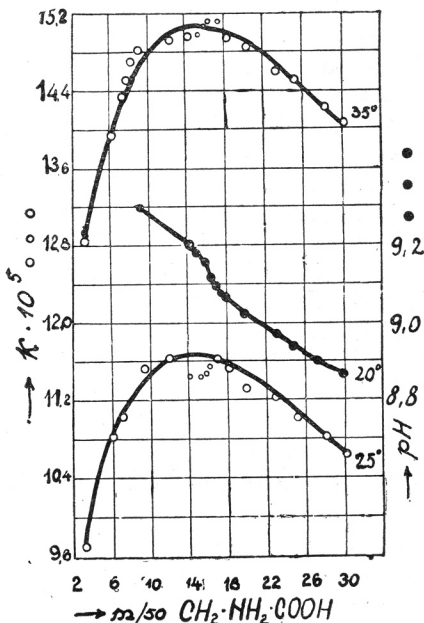
Sl. 5. Sistem nikotin + cijanoctena kiselina. Izoterme elektrovodljivosti pri 25° i 35°. Potenciometrijska krivulja pri 20°. Ekvivalentna točka leži pri 15 ml M/50 cijanoctene kiseline (= 15 ml M/50 nikotina).

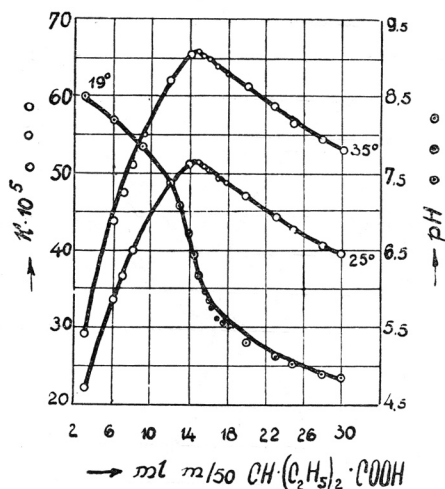
Fig. 5. System Nikotin + Cyanessigsäure. Kurven der Leitfähigkeitstirationen bei 25° und 35°. Kurve der potentiometrischen Titration bei 20°. Der Äquivalenzpunkt liegt bei 15 ccm 0,02-molarer Cyanessigsäurelösung (= 15 ccm 0,02-molarer Nikotinlösung).



Sl. 6. Sistem nikotin + glikokol. Izoterme elektrovodljivosti pri 25° i 35°. Potenciometrijska krivulja pri 20°. Ekvivalentna točka leži pri 15 ml M/50 glikokola (= 15 ml M/50 nikotina).

Fig. 6. System Nikotin + Glycocoll. Kurven der Leitfähigkeitstirationen bei 25° und 35°. Kurve der potentiometrischen Titration bei 20°. Der Äquivalenzpunkt liegt bei 15 ccm 0,02-molarer Glycocollösung (= 15 ccm 0,02-molarer Nikotinlösung).





Sl. 7. Sistem nikotin + dietiloctena kiselina. Izoterme elektrovodljivosti pri 25° i 35°. Potenciometrijska krivulja pri 19°. Ekvivalentna točka nalazi se pri 15 ml M/50 dietiloctene kiseline (=15 ml M/50 nikotina).

Fig. 7. System Nikotin + Diäthyllessigsäure. Leitfähigkeitskurven bei 25° und 35°. Kurve der potentiometrischen Titration bei 19°. Der Äquivalenzpunkt liegt bei 15 ccm M/50 Diäthyllessigsäurelösung (= 15 ccm M/50 Nikotinlösung).

6. *Nikotin + aminoocetena kiselina (glikokol)*. Otopinom M/50 aminoocetene kiseline (Glycocoll, F. Hoffmann—La Roche & Co. A. G., Basel) titrirali smo otopinu M/50 nikotina. Rezultati mjerenja prikazani su na sl. 6. Izoterme elektrovodljivosti određivane su pri 25° i 35°. Na krivuljama vidimo zaobljene maksimume pri ca. 15 ml M/50 aminoocetene kiseline. Znači, da stvoreni spoj nikotin-glikokol ima veću specifičnu vodljivost od čistih komponenata. Potenciometrijska krivulja nije izrazita, no ipak se vidi prelazna točka pri ca. 15 ml M/50 aminokiseline.

U ovom sistemu nisu rezultati tako izraziti kao u prijašnjim sistemima. To je razumljivo, jer u glikokolu NH_2 -grupa stvara s karboksilnom grupom unutarnju sol, pa glikokol u vodenoj otopini reagira približno neutralno. Dobiveni rezultati ukazuju ipak na to, da se neutraliziraju ekvimolarne količine i da komponente stvaraju u vodenoj otopini spoj sastava: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$.

7. *Nikotin + dietiloctena kiselina*. Dietiloctena kiselina (Diäthyllessigsäure, J. D. Riedel—E. de Haën, A. G., Berlin), čišćena je višestrukom destilacijom u vakuumu. Titrirali smo M/50 otopinu nikotina s M/50 otopinom dietiloctene kiseline. Rezultati mjerenja nalaze se prikazani na sl. 7. Izoterme elektrovodljivosti određivali smo pri 25° i 35°. Vidimo izrazite maksimume pri 15 ml M/50 dietiloctene kiseline. Elektrovodljivost nastale nikotinske soli je veća od vodljivosti čistih komponenata. Prelazni potencijal na pH-krivulji nalazi se također pri 15 ml M/50 otopine dietiloctene kiseline, što odgovara 15 ml M/50 nikotina.

Odatle možemo zaključiti, da se neutraliziraju ekvimolekularne količine nikotina i kiseline. Prema tome stvaraju komponente u ovom sistemu spoj sastava: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOH}$.

LITERATURA

1. M. Deželić, *Rad Jug. Akad.* 263 (1939) 157.
2. I. Turković, *Disertacija*, Zagreb 1942.
3. M. Deželić i B. Stančić, *Glas hem. NR BiH* 1 (1952) 7.
4. M. Deželić i D. Tomić, *Arhiv kem. (Kem. Vjesnik)* 17 (1943) 39.

5. M. Deželić i suradnici, još neobjelodanjeno.
6. B. Stančić, *Disertacija*, Sarajevo 1953.
7. P. Schwebel, *Ber.* **15** (1882) 2850.
8. G. Florence, *Bull. Soc. chim. France* (4) **41** (1927) 1097, cit. prema C. **1927**, II., 2090.
9. S. F. Babak, *Zhur. Obshchei Khim.* **19** (1949) 23, 29.
10. C. S. Hudson, *Z. physik. Chem.* **47** (1904) 113.
11. M. Deželić, B. Stančić i J. Grujić, *Glas hem. NR BiH* **2** (1953), u tisku.
12. H. Maier-Bode i J. Altpeter, *Das Pyridin und seine Derivate*, Halle 1934.
13. B. Pfyl i O. Schmitt, *Z. Lebensm. Untersuch. u. Forsch.* **54** (1927) 65, isp. H. Brückner, *Die Biochemie des Tabaks*, Berlin 1936.
14. Z. Štalcer, *Arhiv kem.* **22** (1950) 171.

ZUSAMMENFASSUNG

Konduktometrische und potentiometrische Titration des Nikotins I. Elektrochemische Titration des Nikotins mit Essigsäure und substituierten Essigsäuren.

M. Deželić und B. Stančić

In der vorliegenden Arbeit wurden die Systeme: Nikotin mit Essigsäure, Monochloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, Cyanessigsäure, Aminoessigsäure und Diäthylessigsäure mittels konduktometrischer und potentiometrischer Titration untersucht. Es wurden die molaren wässrigen Lösungen bzw. M/50 Nikotinlösungen titriert und für 15 ccm praktisch immer dieselbe Menge Säure gleicher Molarität gebraucht um die Neutralisation zu erreichen. Der Äquivalenzpunkt liegt demnach in allen untersuchten Systemen bei 15 ccm Säure, was dem stöchiometrischen Verhältnis 1:1 entspricht.

Die Leitfähigkeitskurven in den Systemen Nikotin + Essigsäure, Diäthylessigsäure und Aminoessigsäure besitzen ausgesprochene Maxima. Das bedeutet, dass die neuentstandenen Nikotinsalze eine grössere Leitfähigkeit als die reinen Ausgangskomponenten besitzen. In den Systemen mit Dichloressigsäure, Trichloressigsäure und Cyanessigsäure sehen wir an der konduktometrischen Titrationskurve beim Äquivalenzpunkt einen deutlichen Knick. Nach diesem Knick steigt die Kurve steil an, was auf eine grössere Konzentration der freien Wasserstoffione hinweist. Nur im System Nikotin + Monochloressigsäure ist der Äquivalenzpunkt nicht deutlich ausgeprägt.

Die Kurven der potentiometrischen Titration sind in allen hier untersuchten Systemen ähnlich. Das Übergangspotential liegt hier bei der gleichen molaren Konzentration wie bei den Leitfähigkeitskurven. Nur im System Nikotin + Aminoessigsäure ist die potentiometrische Kurve anders geartet; der Äquivalenzpunkt liegt hier innerhalb engerer pH-Grenzen, dadurch ist er weniger ausgeprägt. Dieses ist verständlich, weil die Aminogruppe mit der Carboxylgruppe ein inneres Salz bildet, dadurch sind die wässrigen Lösungen fast neutral.

Auf Grund der erhaltenen Resultate nahmen wir an, dass auf allen Leitfähigkeitsisothermen bzw. potentiometrischen Kurven, der Äquivalenzpunkt in die gleichen stöchiometrischen Gebiete fällt, d. h. der Neutralisationspunkt liegt bei 50 Mol% Nikotin und 50 Mol% Monocarbonsäure. Das Nikotin verhält sich in wässriger Lösung wie eine einsäurige Base. Ein Äquivalent Säure bindet ein Mol Nikotin d. h. ein Molekül Nikotin wird mit einem Molekül Monocarbonsäure neutralisiert. Das Nikotin bildet mit Monocarbonsäuren in wässrigen Lösungen Salze vom Typ der Ammoniumsalze.

Eine andere Zusammensetzung der Salze entsteht dann, wenn sich das wasserfreie Nikotin mit der wasserfreien Säure bindet. Hier wirken die Affinitätskräfte der undissoziierten Moleküle, so dass Molekülverbindungen — Additionskomplexe entstehen.^{1, 2, 3, 4, 5} Die Zusammensetzung solcher Verbindungen ist: 1 Molekül Nikotin + 1, 2 oder 3 Moleküle Monocarbonsäure. Am häufigsten fanden wir als Zusammensetzung solcher Salze den Typ 1 Nikotin : 3 Säure.

Bekanntlich bildet Nikotin mit Wasser ein Hydrat der Zusammensetzung: $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3H_2O$. Ebenso bildet das Pyridin ein Hydrat mit 3 Molekülen Wasser, und verhält sich in wässriger Lösung als einsäurige Base.¹³ Daraus kann man schliessen, dass die Bindung des Wassers im Nikotinmolekül an dem Pyridinkern stattfindet, während der Pyrrolidinkern welcher N-methyliert ist, keine Affinitätskräfte gegen Wasser besitzt. In der Pyridinhälfte des Nikotinmoleküls liegt demnach die Basizität des Nikotins in wässriger Lösung. Das mit Wasser verdünnte Nikotinhydrat dissoziiert Hydroxyl-Ionen, deshalb steigt seine Leitfähigkeit in Wasser stark an.¹¹ Man kann annehmen, dass das Nikotin als Amin Wasser bindet (Übergang des Wasserprotons zum Nikotin) und auf diese Weise, gleich dem Ammoniak Hydroxylionen dissoziiert. Dadurch ist auch das Entstehen der Nikotinbase in Wasser, sowie die Bildung von Nikotinsalzen mit Säuren als Neutralisationsprozess zu erklären.

Diese Resultate können auch zur quantitativen Bestimmung des Nikotins mittels potentiometrischer und konduktometrischer Titration dienen.

CHEMISCHES INSTITUT
DER MEDIZINISCHEN FAKULTÄT
SARAJEVO, BOSNIEN UND HERZEGOWINA

Eingegangen am 14. September 1953.