Beiträge zur Chemie des Tabaks.

Von

Richard Kissling.

In Anbetracht der hohen Bedeutung des Tabaks als Handelswaare und Consumartikel erscheint es einigermaassen auffallend, dass über die chemische Zusammensetzung dieses wichtigen Culturerzeugnisses noch so grosse Unklarheit herrscht. Zwar ist der charakteristischste Bestandtheil desselben, das Nicotin, schon verhältnissmässig häufig der Gegenstand auch eingehenderer Untersuchungen gewesen, welche einerseits die Erforschung seiner Constitution, andererseits die Auffindung brauchbarer Methoden zu seiner quantitativen Bestimmung im Tabak bezweckten. Aber weder in der einen, noch in der andern Richtung sind bis jetzt befriedigende Resultate erzielt worden. Die Constitution des Nicotins ist noch immer ziemlich unaufgeklärt, und den bis jetzt bekannt gewordenen Bestimmungsmethoden wird man das Prädicat »brauchbar« nur bedingungsweise zuerkennen dürfen; sie sind zum Theil allerdings verbesserungsfähig, aber auch sehr verbesserungsbedürftig.

Auch ist eine ganze Reihe anderer in das Gebiet der organischen Chemie gehörender Bestandtheile des Tabaks quantitativ bestimmt worden, dessenungeachtet bleibt die Frage, ob derjenige Stoff, durch welchen die Güte eines Tabaks vorzugsweise bedingt sein soll, das Nicotianin nämlich, wirklich existire, nach wie vor eine offene.

Diese Betrachtungen, sowie der Umstand, dass ich mich an einem der bedeutendsten Tabaksmärkte des Continents befand, und mir die verschiedenen Tabakssorten also mit besonderer Leichtigkeit verschaffen konnte, haben mich veranlasst, den Tabak zum Gegenstand einer grösseren chemischen Arbeit zu machen.

In der folgenden ersten Abhandlung sind die Versuche beschrieben, welche zur Auffindung einer zuverlässigen Methode der Nicotinbestimmung geführt haben. Eine kritische Besprechung der älteren Methoden geht vorher.

Erste Abhandlung.

Die Bestimmung des Nicotins im Tabak.**I. Die bisherigen Methoden der Nicotinbestimmung.**

Wenn man die Resultate der seither von verschiedenen Chemikern ausgeführten Nicotinbestimmungen mit einander vergleicht, so findet man, dass dieselben auch für die nämliche Tabakssorte sehr erheblich von

einander abweichen, so erheblich, dass man veranlasst wird, den Grund für diese Differenzen nicht in der Ungleichartigkeit des Materials, sondern vielmehr in der Ungenauigkeit der Bestimmungsmethoden zu suchen.

Zur Veranschaulichung des Gesagten seien hier einige der von Schlösing, von Nessler und von Henry und Boutron-Charlard ausgeführten Nicotinbestimmungen mitgetheilt:

Tabakssorte:	Henry u. Boutron	Schlösing	Nessler
Havanna	—	2,00 %	0,62 %
Kentucky	—	6,09 «	1,35 «
Virginia	1,00 %	6,87 «	—
Maryland	0,53 «	2,29 «	—
Dép. Lot et Garonne .	0,82 «	7,34 «	—
« Lot	0,65 «	7,96 «	—
« Nord	1,13 «	6,58 «	—
« Ille et Vilaine .	1,12 «	6,29 «	—

Es ist nicht wohl anzunehmen, dass der von Nessler untersuchte Kentucky wirklich viereinhalbmals so wenig Nicotin enthalten habe, als der, in welchem Schlösing 6,09 % fand. Ebenso werden die von Schlösing und die von Henry und Boutron untersuchten französischen Tabake wahrscheinlich nicht so kolossal in ihrem Nicotingehalt differirt haben, wie es der Fall sein müsste, wenn die obigen Zahlen richtig wären, ist doch beim Tabak aus dem Departement Lot die von Schlösing angegebene Procentzahl über zwölfmal so gross wie diejenige, welche den von Henry und Boutron gefundenen Nicotingehalt ausdrückt.

In der Vermuthung, dass die Fehlergrenzen bei den verschiedenen Methoden der Nicotinbestimmung sehr weit aus einander liegen, wird man noch wesentlich bestärkt, wenn man dieselben einer näheren kritischen Betrachtung unterzieht. Zum besseren Verständniss einer solchen Kritik will ich zuvor im Folgenden eine kurze Beschreibung der betreffenden Methoden geben, und zwar werde ich mich, soweit es mir möglich ist und angemessen erscheint, an den Wortlaut der Originalpublicationen halten.

1) Methode von Henry und Boutron-Charlard:*)

Man bringt 500 g Tabak in den Kolben eines mit einer Kühlschlange versehenen Destillirgefässes nebst 6 l Wasser und 200 g Aetz-

*) Journal de Pharmacie 22, 692.

natron. Man erhitzt zuerst sehr mässig, dann, wenn die Flüssigkeit bis zum Punkt des Aufwallens gekommen ist, fängt man das Destillat in einer Vorlage auf, welche etwa 30 bis 40 g mit ihrem dreifachen Gewicht verdünnte Schwefelsäure enthält. Wenn man circa $2\frac{1}{2}$ bis 3 l Flüssigkeit erhalten hat, unterbricht man die Destillation. Das Destillat, für dessen stete schwach saure Reaction man Sorge tragen muss, wird auf dem Sand- oder Wasserbade bis auf etwa 100 g eingedampft; man lässt dann erkalten, wobei sich ein leichter Niederschlag abscheidet. Man filtrirt, setzt dem Filtrat einen Ueberschuss von Aetznatron zu und destillirt vorsichtig aus einer kleinen Glasretorte. Das Destillat stellt eine farblose, sehr flüchtige, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit von brennendem Geschmack dar. Dieselbe wird durch Stehenlassen unter dem Recipienten concentrirt; sie verliert alsbald alles Ammoniak und es bleibt eine mehr oder weniger ambrafarbige Flüssigkeit von syrupartiger Consistenz zurück. Nach einigen Tagen bilden sich in derselben kleine krystallinische Flitterchen, welche den Chlorkaliumkrystallen ähnlich sehen. Dieses Product ist das Nicotin.

Das Nicotin, wie es auf die angegebene Weise nach seiner Verdampfung unter der Glocke der Luftpumpe erhalten wurde, ist rein. Die Krystalle, welche sich in ihm bilden, würde man nur in wenig beträchtlicher Menge aus ihm isoliren können, da sie zu schnell die atmosphärische Feuchtigkeit anziehen. Man kann jedoch ziemlich leicht solche darstellen, wenn man einige Tropfen Nicotin auf eine Glasplatte bringt und dieselbe der Einwirkung der Luftpumpenleere überlässt.

2) Methode von Th. Schlösing:*)

Der feingepulverte Tabak wird durch einige Tropfen Ammoniak alkalisch gemacht, um das Nicotin frei zu machen, und alsdann mit Aether im Verdrängungsapparate erschöpft. (Grandeau beschreibt den hierzu von Schlösing construirten etwas altfränkischen Apparat, welchem die von mir angewendete, wenn ich nicht irre, von Tollens angegebene Extractionsvorrichtung in jeder Beziehung vorzuziehen ist.) Die Extraction erfordert 4—6 Stunden, nach welcher Zeit man den Vorstoss entfernt und den Aether abdestillirt. Das Ammoniak verflüchtigt sich mit dem Aether und man unterbricht die Destillation, sobald der wiedergewonnene Aether keine alkalische Reaction mehr zeigt; es tritt dies gewöhnlich ein, sobald nur noch 10—12 cc Lösung im Ballon

*) Grandeau, Handbuch für agricultur-chemische Analysen 1879.

zurückbleiben. Da das Nicotin beim Siedepunkte des Aethers fast unflüchtig ist, so ist der Verlust an Nicotin während des Abdestillirens vollständig zu vernachlässigen, und man findet seine Gesamtmenge im Rückstand des Ballons frei von Ammoniak. Man spült nun diese Nicotinslösung in ein Porzellanschälchen, wäscht mit kleinen Mengen reinen Aethers nach, lässt an der Luft verdunsten und hat schliesslich in der Schale einen schmierigen, aus Nicotin, grün- oder gelbgefärbtem Harze und Fett bestehenden Rückstand, in welchem man das Alkaloid durch Titrirung mit Schwefelsäure bestimmen muss. Ein Aequivalent Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$ wird genau durch ein Aequivalent Schwefelsäure gesättigt, wenn man demnach die verbrauchte Säure mit $\frac{162}{40}$ multiplicirt, so erfährt man die Menge des Nicotins. Bei den gewöhnlichen Titriranalysen haben die Chemiker die Gewohnheit, die Farbenveränderungen der durch einige Tropfen Lackmustinctur gefärbten Flüssigkeit zu beobachten; bei der Bestimmung des Nicotins müssen wir anders verfahren, da die grünliche Färbung unserer Lösung und das Vorhandensein der Fett- und Harzkörper die deutliche Beobachtung des Farbenwechsels der Lackmustinctur unmöglich macht. Man setzt zunächst so lange tropfenweise Säure zu, bis sich Harz, Farbstoff u. s. w., welche vor dem Zusatz der Säure mit dem Nicotin innig vermengt waren, von der Flüssigkeit trennen und in einen Klumpen zusammenballen, was eine Annäherung an die vollständige Sättigung andeutet. Hierauf prüft man nach jedesmaligem Zusatz eines Tropfens Säure mit Lackmuspapier, indem man einen Platindraht in die Flüssigkeit taucht und das Papier betupft. Die Nicotinmenge, welche man so verliert, um einen blauen Fleck zu erzeugen, kann vernachlässigt werden. Ist die Flüssigkeit im weiteren Verlaufe der Analyse sehr verdünnt geworden, und ist dieselbe nur noch ganz schwach alkalisch, so kann man ohne Bedenken die Lackmuspapierstreifen direct in die Flüssigkeit tauchen. Da jedoch die Angaben des Reagenspapieres nur dann genau sind, wenn dasselbe an der Luft getrocknet worden ist, und es zu langwierig wäre, nach jedesmaligem Probiren auf das Trocknen zu warten, so breitet man, sobald man sich der Sättigung genähert hat, sämmtliche Lackmuspapierstreifen der jetzt folgenden Proben auf einer Glasplatte aus und schreibt die denselben entsprechenden Ablesungen auf. Sobald sämmtliche Papiere getrocknet sind, kann man ohne Mühe dasjenige aussuchen, welches der genauen Neutralisirung entspricht, und man erfährt auf diese Weise die zur Sättigung nöthigen Cubikcentimeter Säure.

Das zur Analyse angewendete Tabaksgewicht ist gewöhnlich 10 g, die Titration kann sehr leicht auf 0,1 cc, d. h. auf 0,5 mg SO_3 oder 2 mg Nicotin genau ausgeführt werden. Enthielte ein Tabak demnach nur 1 % Alkaloid, so führen wir die Bestimmung auf $\frac{1}{50}$ genau aus. Die Annäherung wird natürlich um so grösser, je nicotinreicher der Tabak ist. *)

3) Methode von Wittstein:**)

Der Tabak wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Kalilauge übersättigt, drei Viertel der Mischung abdestillirt und das Destillat mit titrirter Schwefelsäure, deren verbrauchtes Quantum gemessen wird, gesättigt. Man erhält so eine Lösung von Ammonium- und Nicotinsulfat, die man zur Trockne bringt und aus deren Rückstand man das letztere durch Alkohol extrahirt. Im ungelöst bleibenden Antheile wird die Schwefelsäure durch Fällung mittelst Baryts gewichtsanalytisch bestimmt. Aus einer Vergleichung dieser mit der Gesamtmenge der zum Titriren verbrauchten Säure findet man diejenige Menge derselben, welche an Nicotin gebunden war und damit die Grundlage zur Berechnung des letzteren.

4) Methode von Kosutány:***)

»25 g des zerkleinerten Tabaks werden mit Kalkmilch versetzt und nach Entfernung des Ammoniaks (wie das erreicht wurde, ist nicht mitgetheilt), auf einem Filter mit kaltem Wasser vollkommen erschöpft. Aus dem Filtrate wird durch dreimaliges Ausschütteln mit je 20—25 Volumprocenten Petroleumäther das Alkaloid fortgenommen, die geklärten Ausschüttelungen werden zweimal mit einer gemessenen Menge titrirter Schwefelsäure behandelt, bis an diese das Alkaloid abgegeben ist, und endlich durch Rücktitriren mit Barythydrat das Nicotin ermittelt.«

5) Methode von Dragendorff:†)

Das grobe Tabakpulver (von schlechteren (?) Sorten 2 g, von besseren (?) 1 g) ††) wird mit so viel Wasser behandelt, dass seine Menge,

*) Die erste Publication von Schlösing findet sich in den Annales de Chim. et de Phys. troisième série 1847 p. 230. Die Beschreibung der Methode, wie sie Grandeaup gibt, enthält manche Verbesserungen, und ich habe dieselbe deshalb an Stelle der Schlösing'schen Originalpublication hier mitgetheilt.

**) Dragendorff, Chemische Werthbestimmung. Petersburg 1874, p. 55. Originalpublication in d. Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 11, 351 u. 13, 322.

***) Dragendorff, a. a. O. p. 55.

†) A. a. O. p. 53 und p. 9 ff.

††) Soll wohl heissen 10, beziehungsweise 20 g.

zusammen mit der in der Drogue vorhandenen Feuchtigkeit das Zehnfache vom Gewichte der Trockensubstanz ausmacht. Nach circa 24stündigem Stehen wird ein aliquoter Theil abfiltrirt, und das Filtrat mit Kaliumquecksilberjodidlösung titrirt. Die Titration wird in einem Becherglase und mit einer Lösung, welche annähernd 1:150 bis 1:200 Wasser enthält, ausgeführt. Um das Ende der Reaction zu erkennen, filtrirt man nach jedem neuen Zusatz des Reagens' einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit auf ein Uhrgläschen und bringt denselben mit einem Tropfen der Titerlösung, den man aus der Bürette genommen hat, zusammen. Zeigt sich noch ein Niederschlag, so wird der Tropfen nebst dem Filter wieder in das Becherglas zurückgespritzt und auf's Neue von dem Reagens zugefügt.

6) Methode von Nessler:*)

Der zerkleinerte Tabak wurde in eine grössere, unten ausgezogene und mit gereinigter Baumwolle abgeschlossene Röhre gebracht, mit Ammoniak haltendem Aether ausgezogen, letzterer abdestillirt und der Rückstand titrirt. Im Rückstand konnte bei mehreren Proben mit alkalischem Jodkaliumjodquecksilber nie Ammoniak nachgewiesen werden.

7) Methode von Liecke:**)

Liecke bestimmte das Nicotin, indem er Tabak mit durch Schwefelsäure angesäuertem Weingeist auszog, eindampfte und von dem Extract, nach Zusatz von Kali, das Nicotin abdestillirte und in titrirter Schwefelsäure auffing.

Bei der nun folgenden kritischen Besprechung der mitgetheilten Methoden werde ich mich übrigens nur mit der Schlösing'schen und der Dragendorff'schen eingehender beschäftigen. Bei den anderen sind so bedeutende Fehlerquellen vorhanden, oder sie sind so umständlich in der Ausführung, dass ein kurzer Hinweis auf die ihnen anhaftenden Mängel völlig genügend erscheinen wird.

Was zunächst die Methode von Henry und Boutron betrifft, so würde ich dieselbe auch gar nicht berücksichtigt haben, wenn sich nicht in einem neueren toxikologischen Werke***) der folgende be-

*) Nessler, Der Tabak, seine Bestandtheile und seine Behandlung. Mannheim 1867, p. 148.

**) A. a. O. p. 149.

***) Handbuch der Toxikologie von Th. und A. Husemann. Berlin 1862 p. 479.

denkliche Passus fände, welcher die nach derselben erhaltenen Resultate als die allein richtigen erscheinen lässt. Nach Anführung der Zahlen Schlösing's heisst es weiter: »Diese (Schlösing's) Verhältnisszahlen sind ohne Zweifel viel zu hoch und stehen in schroffem Gegensatz zu den Resultaten von O. Henry und Boutron, welche in je 1000 g von Maryland-Tabak 5,28 g (hier folgen die schon oben mitgetheilten Zahlen), also kaum den zehnten Theil fanden! Nach Schlösing's Zahlen würde eine Cigarre von 80 Gran*) Gewicht aus gutem Tabak (Nicotingehalt = 3,21 %) 2,56 Gran Nicotin enthalten, was nach den in §. 276 angegebenen Verhältnissen der Dosis toxica desselben gradezu unmöglich erscheint.«

In §. 276 sind allerdings 12 Gran präparirten Rauchtabaks als die niedrigste tödtliche Dosis angegeben. Diese 12 Gran würden, wenn der Nicotingehalt des Tabaks zu 3 % angenommen wird, 0,36 Gran = 0,0216 g Nicotin enthalten. Andererseits aber wird die dosis letalis für dieses auf einige Gran festgesetzt, also was erscheint hier unmöglich, auch wenn man unberücksichtigt lässt, dass eine Cigarre ja nicht gegessen, sondern geraucht wird? Unmöglich oder wenigstens unglaublich erscheint mir eine andere Notiz in demselben Werke, nach welcher ein amerikanischer Wilder unter des Verfassers Augen täglich 60 Cigarren verzehrt haben soll, und zwar bleibt die Unglaublichkeit so ziemlich dieselbe, mag man nun die Schlösing'schen oder die Henry und Boutron'schen Zahlen als richtig annehmen.

Im Uebrigen will ich, zur Klarstellung des Werthes der Henry und Boutron'schen Methode, nur auf zwei derselben anhaftende Fehlerquellen hinweisen, von denen jede allein schon die Resultate derartig beeinflusst, dass dieselben völlig unbrauchbar werden. Einmal lässt sich nämlich das Nicotin durch Destillation des Tabaks mit verdünnter Natronlauge durchaus nicht vollständig gewinnen, da es unter diesen Umständen zum Theil zersetzt wird, und dann ist auf dem übrigens etwas dunklen Wege, welchen Henry und Boutron zur Isolirung des Nicotins eingeschlagen haben, ein bedeutender Verlust an demselben nicht zu vermeiden.

Ich komme nun zur Schlösing'schen Methode. Es war jedenfalls ein genialer Gedanke, das Nicotin durch einfache Extraction des alkalisch gemachten Tabaks mit Aether zu gewinnen, und seine Quantität dann direct maassanalytisch zu bestimmen. Den beiden wesentlichen Anforderungen, welche an eine derartige Bestimmungsmethode

*) Im Originale steht hier irrthümlich Gramm.

gestellt werden müssen, dass sie nämlich nicht zu complicirt und hinreichend genau sei, war dadurch anscheinend Genüge geleistet, denn die sechs Fragen, welche sich Schlösing vorlegte, um die Brauchbarkeit seiner Methode beurtheilen zu können, vermochte er auf Grund eigener Versuche sämmtlich nach der zu Gunsten seiner Methode sprechenden Seite hin zu beantworten.

Diese Fragen lauten:*)

- 1) Geht die Verdrängung des Nicotins durch Ammoniak und die Erschöpfung des Tabaks durch Aether vollständig von statten?
- 2) Genügt ein einfaches Kochen der ätherischen Nicotinlösung, um das Ammoniak völlig zu verjagen, selbst wenn der Aether wasserhaltig ist?
- 3) Ist bei der Verjagung des Ammoniaks, sowie bei der Verdampfung des Aethers an freier Luft kein Verlust an Nicotin zu befürchten?
- 4) Darf man als sicher annehmen, dass verschiedene Gewichtsmengen Nicotin zu ihrer Sättigung proportionale Mengen titrirter Säure erfordern?
- 5) Befindet sich nicht vielleicht im Aetherauszug neben dem Nicotin ein anderer Körper, welcher die Fähigkeit besitzt, Säure zu absorbiren?**)

Wie schon bemerkt, beantwortet Schlösing sämmtliche Fragen in einer zu Gunsten seiner Methode sprechenden Weise, und meine Versuche stimmen hiermit vollkommen überein, allerdings mit einer bedeutsamen Ausnahme. Die zweite Frage kann ich nämlich nicht so unbedingt bejahen, wie Schlösing es thut. Nach meinen Versuchen lässt sich das Ammoniak durch ein einfaches Abdestilliren des Aethers nur dann leicht und sicher vom Nicotin trennen, wenn es in relativ geringer Menge vorhanden ist. Ich halte es daher für wahrscheinlich, dass manche der Schlösing'schen Zahlen zu hoch ausgefallen sind, denn schon geringe Mengen Ammoniaks geben, als Nicotin in Rechnung gebracht, völlig falsche Resultate, da das Aequivalentgewicht des Nicotins dasjenige des Ammoniaks um das $9\frac{1}{2}$ fache übertrifft.

Ein weiterer sehr erheblicher Uebelstand der Methode liegt darin, dass die Titration des Nicotins in einer trüben, grün oder grünlichbraun gefärbten Flüssigkeit ausgeführt werden muss. Das umständliche Ver-

*) Annales de Chim. et de Phys. troisième série 1847 p. 242.

**) Die 6te Frage ist schon in der 5ten enthalten und deshalb hier fortgelassen.

fahren, welches Grandeau zur Vermeidung dieses Uebelstandes vorschlägt, hat in der Ausführung ebenfalls viel Unangenehmes und besitzt auch kaum die genügende Genauigkeit. Schlösing sagt hierüber Folgendes: »Ungeachtet der Absonderung dieser Substanz (des harzartigen Körpers, welcher sich beim Verdunsten des Aethers in Flocken abscheidet) bleibt die Flüssigkeit gefärbt, weil das freie Nicotin eine gewisse Menge davon auflöst. Im Zustande eines Salzes verliert es glücklicherweise diese Eigenschaft, so dass schon vor seiner vollständigen Neutralisation mit Schwefelsäure die Angaben des Lackmuspapiers alle wünschbare Empfindlichkeit haben. Um sicher zu sein, dass der harzartige Körper kein Nicotin zurückhält, muss man ihn, wenn die Neutralisation beendet scheint, in der Flüssigkeit selbst kneten; eine merkliche Wiedererscheinung des basischen Charakters beweist, dass diese Vorsicht nicht unnütz ist.«

Die Wittstein'sche Methode ist ausserordentlich umständlich und ausserdem nicht frei von erheblicheren Fehlerquellen. Einestheils findet, wie ich im Verlaufe meiner unten folgenden eigenen Untersuchungen (vergl. Versuch III) nachgewiesen habe, bei der directen Destillation einer freies Alkali enthaltenden Nicotinlösung eine partielle Zersetzung des Nicotins statt, andernteils ist, wenn drei Viertel der Lösung abdestillirt werden, nicht sämmtliches Nicotin im Destillat enthalten. Endlich tritt beim Eindampfen einer Lösung von Nicotinsulfat, besonders wenn keine überschüssige Schwefelsäure zugegen ist, ein durchaus nicht zu vernachlässigender Verlust an Nicotin ein.

Von der Kosutány'schen Methode sagt Dragendorff: »Wenn ich bei dieser Methode etwas auszusetzen hätte, so ist es das zuvorige Entfernen des Ammoniaks aus dem mit Kalkmilch versetzten Blätterbrei. Wie ich glaube, können, selbst wenn das Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur abdunstet, Spuren von Alkaloid verloren werden. Es ist nach meiner Ansicht nicht nöthig, das Ammoniak so fortzuschaffen, weil es nicht in den Petroleumäther übergeht (?), oder wenn Spuren demselben anhängen sollten, diese durch einmaliges Waschen mit reinem Wasser sich völlig beseitigen lassen.«

Kosutány führt einen analytischen Beleg an, aus welchem hervorgeht, dass schon beim erstmaligen Ausschütteln fast das gesammte Nicotin von dem Petroleumäther, beziehentlich von der Schwefelsäure aufgenommen wird; trotzdem hat seine Methode in der Ausführung manches Unangenehme, wodurch sie sich weit weniger einfach gestaltet,

als die oben gegebene kurze Beschreibung sie erscheinen lässt. Die Anwendung der Kalkmilch zur Isolirung des Nicotins scheint mir ziemlich unzweckmässig, eine etwas verdünnte Natronlösung ist meiner Ansicht nach hierzu weit passender.

Was weiter die Methode von Dragendorff betrifft, so ist es mir nicht recht verständlich, wie dieser ausgezeichnete Chemiker dazu gekommen ist, ein so wenig durchgearbeitetes Verfahren der Oeffentlichkeit zu übergeben, und noch dazu in einem doch jedenfalls sorgfältig behandelten Leitfaden. Eine eigentliche Prüfung, d. h. eine Vergleichung der nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate mit den auf einem andern Wege gewonnenen scheint überhaupt nicht stattgefunden zu haben. Es werden nur 8 Titrationen mitgetheilt, welche in aliquoten Theilen zweier aus einem und demselben Tabak hergestellten Auszüge ausgeführt wurden, und selbst diese differiren bis zu 0,4 % (auf die Gewichtsmenge des angewandten Tabaks bezogen) von einander. Da die Methode, wie sie Dragendorff angibt, alle übrigen Bestimmungsweisen an Einfachheit anscheinend weit übertrifft, so habe ich mich etwas eingehender mit ihr beschäftigt, um über ihre Brauchbarkeit ein Urtheil zu gewinnen. Ich bin nun zu dem Schlusse gekommen, dass die Methode völlig unbrauchbar ist, und zwar aus folgenden Gründen:

Zu der Frage, ob man in einem Tabaksauszug ohne weiteres das Nicotin mit Kaliumquecksilberjodid titriren dürfe, bemerkt Dragendorff: »Schon Mayer hatte darauf aufmerksam gemacht, dass Alkohol, Essigsäure, freies Ammon die Reaction des Kaliumquecksilberjodids stören, während Gummi, Eiweiss, und, wie ich hinzufüge, Zucker und Dextrin, wenigstens wenn sie in solchen Mengen, wie sie in der Regel in Pflanzenauszügen etc. vorkommen, anwesend sind, nicht hinderlich wirken.« Dragendorff hat nun merkwürdigerweise ganz übersehen, dass alle fermentirten Tabake Essigsäure enthalten, ferner enthalten sie noch eine Reihe anderer organischer Säuren, wie Aepfelsäure, Citronensäure etc., die vielleicht auch störend wirken, endlich müsste noch von den Harzen des Tabaks festgestellt werden, dass sie keinen hindernden Einfluss ausüben. Ich habe in einer Reihe von Tabaken den Nicotingehalt einerseits nach meiner Methode (s. u.), andererseits durch Titriren mit Kaliumquecksilberjodid bestimmt, und nach dem letzteren Verfahren fast immer viel zu hohe Zahlen erhalten. Ein genaues Titriren ist übrigens gar nicht möglich und hier komme ich zu dem zweiten Grunde der Unbrauchbarkeit der Methode. Dragendorff

bemerkt dazu: »Den kürzlich von Kosutány gemachten Einwand, dass man zwar in reinen Alkaloidlösungen Klärung durch Kaliumquecksilberjodid erhalte, nicht aber in Tabaksauszügen, kann ich als Grund gegen Anwendung des Verfahrens nicht gelten lassen. Das ist allerdings Thatsache, dass man eine völlige Klärung schwer erreicht, und dass man das Ende der Reaction auf diesem Wege nicht beobachten kann. Leicht dagegen findet man dasselbe auch in Tabaksinfusen, wenn man nach jedem neuen Zusatz des Reagens einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit auf ein Uhrgläschen filtrirt und denselben mit einem Tropfen der Titerlösung zusammenbringt.« Nun, ich habe Auszüge von verschiedenen Tabaken, die mit einer unzureichenden Menge des Reagens versetzt waren, mehrere Tage stehen lassen und nicht nur keine Klärung erzielt, sondern sogar nach oftmaligem Filtriren durch sehr dichtes Filtrirpapier Filtrate erhalten, welche stets genau so trübe waren, wie die unfiltrirte Flüssigkeit.

Der Umstand, dass sich aus Lösungen reinen Nicotins das Nicotinquecksilberjodid innerhalb weniger Minuten als schwerer Niederschlag zu Boden setzt, während in filtrirten Tabaksauszügen auch nach vieltägigem Stehen und öfterem Filtriren keine Klärung zu erreichen ist, macht es übrigens wahrscheinlich, dass die Wirkung des Reagens' im letzteren Falle Störungen erleidet.

Hinsichtlich der beiden noch übrigen Methoden von Nessler und Liecke kann ich mich ganz kurz fassen.

Die Nessler'sche Methode unterscheidet sich von der Schlössing'schen nur dadurch, dass letzterer den Tabak mit wässrigem Ammoniak anfeuchtet, während ersterer direct mit ammoniakalischem Aether extrahirt. Die oben hervorgehobenen Uebelstände haften mithin auch dieser Methode an. Ich will noch bemerken, dass auch Nessler argwöhnt, ein Theil seiner Nicotinbestimmungen könne in Folge unvollständiger Austreibung des Ammoniaks unrichtige Resultate ergeben haben. Er sagt nämlich: »Bei den Bestimmungen des Nicotins in grünem Tabak wurde die Prüfung auf Ammoniak versäumt, und es ist sehr leicht möglich, dass bei der grösseren Menge Wasser etwas Ammoniak zurück blieb.«*)

Was endlich die Liecke'sche Methode betrifft, so genügt es, das Urtheil, welches Nessler über dieselbe fällt, hier wiederzugeben.

*) Nessler, Der Tabak, seine Bestandtheile und Behandlung p. 149.

Dasselbe lautet:*) »Dieses Verfahren kann keine richtigen Ergebnisse liefern, weil das schwefelsaure Ammoniak in schwefelsäurehaltigem Alkohol löslich ist, folglich alles Ammoniak des Tabaks auch als Nicotin berechnet wurde. Bei Versuchen, die hierüber angestellt wurden, löste sich das neutrale schwefelsaure Ammoniak nicht in Weingeist, sobald man aber etwas Schwefelsäure zusetzte, löste sich eine so erhebliche Menge desselben, dass jedenfalls beim Auslaugen des Tabaks, nach der von Liecke angegebenen Methode, sich alles vorhandene Ammoniak lösen musste.«

II. Eigene Versuche.

Indem ich nun zur Darstellung meiner eigenen Versuche übergehe, will ich zunächst eine möglichst detaillirte Beschreibung der von mir angewandten Methode der Nicotinbestimmung geben, möglichst detaillirt, weil nach meinen Erfahrungen bei der Beschreibung einer Untersuchungsmethode die Gefahr, zu wenig zu thun, viel näher liegt als die, weit-schweifig zu werden. Wie oft wurde nicht ein schönes Verfahren von den nach demselben Arbeitenden für unbrauchbar gehalten, nur weil sich derjenige, welcher es angab, bei seiner Beschreibung zu grosser Kürze befleissigte!

Der Tabak wird zunächst, wenn er noch unbearbeitet ist, entrippt, dann zerschnitten, hierauf bei gelinder Wärme (50—60°) 1—2 Stunden lang getrocknet und schliesslich in ein grobes, möglichst gleichmässiges Pulver verwandelt. (Ueber den durchschnittlichen Wassergehalt so vorgerichteter Tabake siehe Versuch I.) 20 g Tabakpulver werden nun in einer geräumigen Porzellanschale unter Gebrauch von Pistill und Spatel mit 10 cc einer verdünnten alkoholischen Natronlösung (6 g Natronhydrat in 40 cc Wasser gelöst und mit 60 cc circa 95 procentigem Weingeist versetzt) sorgfältig imprägnirt. Alsdann wird der Tabak, welcher sich nunmehr im Zustande eines mässig feuchten, aber durchaus nicht backenden Pulvers befindet, in eine passende Hülse aus Fliesspapier geschüttet und hierauf mit Aether ausgezogen. Hierzu bedient man sich am zweckmässigsten einer einfachen Extractionsröhre, wie sie von Tollens angegeben wurde, deren weiterer mit dem Rückflusskühler verbundener Theil circa 35 cm lang sein muss; der den Aether, etwa 100 cc, enthaltende Kolben sei geräumig, d. h. von circa 400 cc Inhalt. Bei der Herstellung der Papierhülse verfährt man am

*) A. a. O.

besten so, dass man einen Streifen Fließpapier von 25—30 *cm* Länge und 10 *cm* Breite auf ein Stück Glasrohr, dessen voller Durchmesser 2 *cm* beträgt, aufrollt, die Papierröhre an der einen Seite schliesst und dann in eine zweite längere Glasröhre von solcher Weite schiebt, dass sich die Hülse nur schwierig darin hin und her bewegen lässt. Nach dem Herausziehen des inneren Glasrohres geht die Einfüllung sehr glatt von statten, doch muss man darauf sehen, dass der Tabak überall möglichst gleich dicht und nicht gar zu locker liegt, damit sich bei der Extraction keine Kanäle bilden. Durch allmähliches, von häufigem Aufklopfen begleitetes Einfüllen wird dieser Anforderung ohne Schwierigkeit Genüge geleistet. Die Hülse wird endlich oben etwas eingedrückt, und der Kühlapparat so gestellt, dass der condensirte Aether in die Vertiefung tropft. Nach zwei, höchstens drei Stunden ist der Tabak erschöpft (vergl. Versuch II). Der Aether wird dann behutsam und nicht ganz vollständig abdestillirt, der Rückstand mit 50 *cc* einer sehr verdünnten Natronlösung (etwa 4 Na OH:1000 *cc* Wasser) versetzt und der Destillation im Dampfstrom unterworfen. (In Betreff des Uebertreibens des

Fig. 1.

Nicotins mittelst Destillation im Dampfstrom vergl. Versuch III). Es ist natürlich durchaus erforderlich, ein etwaiges Ueberspritzen der zu destillirenden Flüssigkeit völlig auszuschliessen. Fig. 1 veranschaulicht die von mir benutzte Vorrichtung. A ist ein kurz Halsiges Rundkölbehen von circa 400 *cc* Inhalt mit verhältnissmässig weiter Mündung. Das aufgesetzte dreimal gebogene Rohr a hat einen Durchmesser von 10 *mm* und trägt an seinem unteren, schräg abgeschnittenen Ende eine doppelte Drahtnetz-hülse b, welche durch einen in das Rohr geklemmten Draht in etwa 1 *cm* Entfernung vom Rohrende festgehalten wird, so zwar, dass sie

letzteres nirgends berührt. d ist das Dampfrohr. Die ganze Destillation wird möglichst energisch und in der Weise betrieben, dass gegen das Ende der Kölbeheninhalt noch etwa 25 *cc* beträgt; ferner ist es zweckmässig, um ein Ueberschäumen zu verhüten, den Dampf erst zuströmen zu lassen, wenn die nicotinhalige Flüssigkeit schon einige Minuten ge-

kocht hat. Je 100 cc des Destillates werden gesondert aufgefangen und titirt. Nur bei sehr nicotinreichen Tabaken ist es nöthig, mehr als 400 cc abzudestilliren, und selbst bei diesen enthalten die vierten 100 cc nur noch einige Milligramme Nicotin. (Vergl. hierzu Versuch IV). Man titirt wohl am zweckmässigsten mit Schwefelsäure unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator. (Zur Prüfung der ganzen Methode vergl. den Versuch V).

Ich gehe nun zur Beschreibung der Versuche über, welche ich zur Prüfung meiner Methode angestellt habe.

Versuch I. Bekanntlich bestimmt man den Wassergehalt von vegetabilischen Substanzen meistens in der Weise, dass man dieselben im Wasserstoffstrom einer Temperatur von 100° aussetzt. Genau übereinstimmende Resultate lassen sich, wie Karl Virchow*) gezeigt hat, auch nach dieser Methode nicht erzielen; dagegen hat derselbe durch Trocknung über Schwefelsäure bei durchgehendem Wasserstoffstrom hinlänglich übereinstimmende Zahlen erhalten. Beim Tabak würde die gebräuchliche Methode noch weit fehlerhaftere Resultate geben, als bei den meisten anderen Vegetabilien, einerseits wegen seines bedeutenden Gehalts an krystallwasserhaltigen Salzen und dann wegen der bei 100° schon sehr merkbaren Flüchtigkeit auch des gebundenen Nicotins. Wenn ich bei meinen Nicotinbestimmungen die am Schlusse dieser Abhandlung mitgetheilten Procentzahlen auf den zwei Stunden bei 50° getrockneten Tabak berechnet habe, so bin ich dabei von der Ansicht ausgegangen, dass es ziemlich gleichgültig sei, ob man von völlig trockenem oder von einem noch wenige Procente Wasser enthaltenden Material ausgehe, weil nicht nur bei verschiedenen Jahrgängen einer und derselben Tabakssorte, sondern auch innerhalb des nämlichen Jahrganges, ja sogar derselben Packung so bedeutende Schwankungen im Nicotingehalt statthaben, dass die absolute Genauigkeit der Wasserbestimmung werthlos wird. Uebrigens habe ich, um den ungefähren durchschnittlichen Wassergehalt eines zwei Stunden bei 50° getrockneten Tabaks zu ermitteln, mehrere möglichst verschiedenartige Sorten in dem Zustande, in welchem dieselben zur Nicotinbestimmung verwandt waren, der Einwirkung einer durch Schwefelsäure trocken gehaltenen Wasserstoffatmosphäre bis zur Gewichtsstetigkeit überlassen.

Es wurden folgende Zahlen erhalten:

*) Karl Virchow, Inaugural-Dissertation. Göttingen 1880, p. 28.

2,1800 g	Brasil	verloren an Gewicht	0,1173 g = 5,38 %
5,0289 «	Virginia	« « «	0,1640 « = 3,26 «
2,1746 «	Manilla	« « «	0,1063 « = 4,89 «
3,1400 «	Havanna	« « «	0,1318 « = 4,20 «
4,5100 «	Seedleaf	« « «	0,1800 « = 3,99 «
4,1270 «	Havanna	« « «	0,1865 « = 4,52 «
3,0470 «	Havanna	« « «	0,1370 « = 4,57 «

Versuch II. Um die Richtigkeit meiner obigen Behauptung, dass die Extraction des Tabaks in höchstens 3 Stunden vollendet sei, zu erweisen, habe ich eine sehr nicotinreiche Tabakssorte (Virginia) einer zweimaligen, je 3 stündigen Extraction mit Aether unterworfen. Während die erste Extraction einen Nicotingehalt von 4,88 % ergab, konnte bei der zweiten Nicotin nicht mehr deutlich nachgewiesen werden. Uebrigens zeigen auch die übereinstimmenden Resultate der zahlreichen Parallel-Nicotinbestimmungen (s. u.), dass eine 3 stündige Extraction unter allen Umständen genügt. Man kann sich übrigens leicht von der Nicotinfreiheit des extrahirten Tabaks überzeugen, dadurch dass man denselben mit Wasser, dem etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt ist, behandelt und eine kleine Menge des filtrirten Auszuges auf einem Uhrgläschen mit einem Tropfen neutraler Kaliumquecksilberjodidlösung zusammenbringt. Bei Gegenwart der geringsten Nicotinmenge entsteht ein deutlicher weisslicher Niederschlag. Zahlreiche von mir in dieser Art vorgenommene Prüfungen ergaben stets negative Resultate.

Versuch III. Die Zuverlässigkeit der Annahme, dass sich das Nicotin vermittelt eines Wasserdampfstromes vollständig übertreiben lasse, habe ich durch folgende Versuche erwiesen.

1. 1,0 g Nicotin (von Trommsdorff bezogen) wurde in Wasser gelöst, die Lösung auf 100 cc aufgefüllt und das Nicotin durch Titration bestimmt. Die Titration wurde hier, wie überall mit einer Schwefelsäurelösung, welche im Liter 6,6912 g SO_3 enthielt, ausgeführt. 1,0 cc dieser Säure sättigte mithin 0,0271 g Nicotin.

Es erforderten 15 cc der Nicotinlösung:

a) 5,15 cc b) 5,15 cc Schwefelsäure = 0,13956 g Nicotin.

Es enthielt also 1,0 g des Trommsdorff'schen Nicotins 0,9304 g reines Nicotin.

2. Es wurde nun zunächst die mit verdünnter Natronlauge versetzte Nicotinlösung direct destillirt, und zwar wurden

a) 15,0 cc derselben, welche also 0,13956 g Nicotin enthielten, auf

75 cc verdünnt, dann auf circa 10 cc abdestillirt und dies nach dem jedesmaligen Wiederauffüllen auf circa 75 cc noch zweimal wiederholt. Die Titration der 3 Destillate lieferte folgendes Resultat:

Destillat I.	erforderte	4,6 cc	$\text{S}\Theta_3$
« II.	«	0,8 «	«
« III.	«	0,2 «	«

Summa 5,6 cc $\text{S}\Theta_3$ = 0,15122 g Nicotin.

b) 15,0 cc der Lösung wurden auf 120 cc aufgefüllt, je 100 cc abdestillirt und dies noch dreimal wiederholt:

Destillat I.	erforderte	3,3 cc	$\text{S}\Theta_3$
« II.	«	1,7 «	«
« III.	«	0,4 «	«
« IV.	«	0,2 «	«

Summa 5,6 cc $\text{S}\Theta_3$ = 0,15122 g Nicotin.

3. Bessere Resultate lieferte die Destillation im Wasserdampfstrom, wodurch also die, namentlich bei Gegenwart von noch viel Nicotin, zu fürchtende Concentrirung der Natronlauge vermieden wurde:

a) 15,0 cc der Nicotininlösung wurden auf 50 cc verdünnt, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, und im Dampfstrom destillirt, so zwar, dass die vom Nicotin befreite Flüssigkeit am Schlusse noch etwa 25 cc betrug:

Destillat I. (50 cc)	erforderte	2,3 cc	$\text{S}\Theta_3$
« II.	«	1,8 «	«
« III.	«	0,8 «	«
« IV.	«	0,3 «	«
« V.	«	0,1 «	«

Summa 5,3 cc $\text{S}\Theta_3$ = 0,14363 g Nicotin.

b) wie sub a), nur je 100 cc abdestillirt:

Destillat I. (100 cc)	erforderte	3,95 cc	$\text{S}\Theta_3$
« II.	«	1,00 «	«
« III.	«	0,20 «	«
« IV.	«	0,05 «	«

Summa 5,20 cc $\text{S}\Theta_3$ = 0,14092 g Nicotin.

Versuch IV. Zur Bestätigung meiner obigen Behauptung, dass es nur bei sehr nicotinreichen Tabaken nöthig sei, mehr als 400 cc abzudestilliren, und dass selbst bei diesen die vierten 100 cc nur noch einige Milligramme Nicotin enthielten, theile ich im Folgenden die bei einigen Nicotinbestimmungen erhaltenen Zahlendaten in extenso mit:

1. Zur Bestimmung verwandt: 20 g Kentucky.

Destillat I. erforderte	28,0 cc	$\text{S}\Theta_3$	
« II.	«	4,2 «	«
« III.	«	1,0 «	«
« IV.	«	0,3 «	«
« V.	«	0,0 «	«

Summa 33,5 cc $\text{S}\Theta_3$ = 0,90785 g Nicotin = 4,54 %.

2. Zur Bestimmung verwandt: 20 g Virginia.

Destillat I. erforderte	26,4 cc	$\text{S}\Theta_3$	
« II.	«	4,0 «	«
« III.	«	1,0 «	«
« IV.	«	0,4 «	«
« V.	«	0,0 «	«

Summa 31,8 cc $\text{S}\Theta_3$ = 0,86178 g Nicotin = 4,31 %.

3. Zur Bestimmung verwandt: 20 g Brasil.

Destillat I. erforderte	15,1 cc	$\text{S}\Theta_3$	
« II.	«	3,0 «	«
« III.	«	0,35 «	«
« IV.	«	0,0 «	«

Summa 18,45 cc $\text{S}\Theta_3$ = 0,49999 g Nicotin = 2,50 %.

Versuch V. Die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche wurden zu dem Zwecke angestellt, um die bei der Nicotinbestimmung in Anwendung kommenden einzelnen Operationen auf ihre Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit zu prüfen. Ich werde nun die Untersuchungen beschreiben, welche ich zur Controlirung der ganzen Methode ausgeführt habe.

Es wurden zu diesem Ende drei Parallelversuche angestellt, welche das Gemeinsame haben, dass eine grössere in wässriger Lösung befindliche Nicotinmenge zunächst durch Titration und dann nach der Isolirung des Nicotins gewichtsanalytisch bestimmt wurde. Die Isolirung geschah in der Weise, dass die Nicotininlösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure bis zur Syrupdicke eingedampft und dann unter sorgfältiger Abkühlung mit Aetzkalk im Ueberschuss versetzt wurde. Die so erhaltene pulverige Masse wurde dann mit Aether ausgezogen, letzterer vorsichtig abdestillirt, und die rückständige Flüssigkeit, nachdem sie circa 10 Stunden bei durchgehendem Wasserstoffstrom auf etwa 70° erwärmt war, als Rohnicotin gewogen. Das Rohnicotin wurde dann

ebenfalls in einer Wasserstoffatmosphäre der fractionirten Destillation unterworfen, und zwar wurden die einzelnen Fractionen sowie der Rückstand erst gewogen und dann ihr Nicotiningehalt maassanalytisch bestimmt. Alle drei Fractionirungen verliefen in der Weise, dass der Siedepunkt zuerst langsam bis etwa 110° stieg, dann plötzlich mit einem Schlage auf 241° emporschnellte und bis zum Ende der Destillation 243° nicht überstieg. Schliesslich bemerke ich noch, dass bei der nachfolgenden Mittheilung der Ergebnisse, welche die drei Parallelversuche geliefert haben, von drei verschiedenen Differenzen die Rede ist, die ich kurz als Diff. 1., 2. und 3. bezeichnen will. Diff. 1. stellt den Verlust an reinem Nicotin dar, welcher bei der Isolirung desselben stattgefunden hat; Diff. 2. denjenigen an Rohnicotin, welcher bei der Fractionirung durch Verdampfung eintrat — es wurde nämlich aus nahe liegenden Gründen nur ein ganz kleines Kühlrohr vorgelegt —, Diff. 2. ist also Rohnicotin minus dem gesammten Fractionsproduct; Diff. 3. endlich habe ich die Zahl genannt, welche durch Subtraction des Gewichts der zweiten Fraction (Sdp. $241-243^{\circ}$), also des wiedererhaltenen reinen Nicotins von dem des angewandten bei den Versuchen A. und C. durch Titration, bei Versuch B. auch gewichtsanalytisch bestimmten Nicotins erhalten wird.

Ich gehe jetzt zur Mittheilung der bei den drei Versuchen gewonnenen Zahlendaten über.

A. Eine grössere Menge Virginiatabak wurde mit reinem Aether extrahirt, wobei wohl ein Theil des gebundenen Nicotins in Lösung geht, nicht aber Ammonsalze. Die Titration der auf die oben beschriebene Weise durch Destillation im Dampfstrom erhaltenen Nicotinlösung ergab folgendes Resultat:

Destillat I. betrug	500 cc	50 cc	erforderten	22,8 cc	$\text{S}\Theta_3$
« II. «	500 «	50 «	«	5,0 «	«
	1,0 cc	$\text{S}\Theta_3$	entspricht	0,02710 g	Nicotin
	27,8 «	«	«	0,754338 g	«

Mithin enthält das Gesamt-Destillat von 1000 cc 7,54338 g Nicotin.

An unfractionirtem Rohnicotin wurden erhalten 7,9780 g.

Diese ergaben nach der Fractionirung:

1. Fraction (bis 241°)	=	1,2400 g
2. « ($241-243^{\circ}$)	=	6,2370 «
Rückstand	=	0,4310 «
Summa	=	7,9080 g.

Die Titration der 3 Portionen ergab folgende Nicotinmengen:

$$\begin{array}{rcl}
 1. \text{ Fraction} & = & 0,1052 \text{ g} \\
 2. \quad \quad \quad & \ll & = 6,2318 \ll \\
 \text{Rückstand} & = & 0,3678 \ll \\
 \hline
 \text{Summa} & = & 6,7048 \text{ g.}
 \end{array}$$

Hieraus berechnen sich die 3 Differenzen folgendermaassen:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Diff. 1.} & = & (7,5434 - 6,7048) = 0,8386 \text{ g} = 11,12 \% \\
 \quad \quad \quad & \ll & 2. = (7,9780 - 7,9080) = 0,0700 \ll = 0,88 \% \\
 \quad \quad \quad & \ll & 3. = (7,5434 - 6,2318) = 1,3116 \ll = 17,38 \%
 \end{array}$$

B. Es war nun festzustellen, ob der bei Versuch A. sich ergebende Verlust von 11 resp. 17 % nur eine Folge der umständlichen Isolirung des Nicotins sei, oder ob die ursprüngliche Titration im Destillate falsche Resultate geliefert habe. Zu diesem Zwecke wurde der grösste Theil des bei Versuch A. erhaltenen reinen Nicotins ebenfalls in der oben angegebenen Weise behandelt. Die hierbei erhaltenen Zahlendaten sind die folgenden:

Angewandt: 6,1366 g reines Nicotin.

An unfractionirtem Rohnicotin wurden erhalten: 6,8420 g.

Dieselben ergaben nach der Fractionirung:

$$\begin{array}{rcl}
 1. \text{ Fraction (bis } 241^{\circ}) & = & 1,3030 \text{ g} \\
 2. \quad \quad \quad & \ll & (241 - 243^{\circ}) = 4,9360 \ll \\
 \text{Rückstand} & = & 0,5741 \ll \\
 \hline
 \text{Summa} & = & 6,8131 \text{ g.}
 \end{array}$$

Die Titration der 3 Portionen ergab folgende Nicotinmengen:

$$\begin{array}{rcl}
 1. \text{ Fraction} & = & 0,0434 \text{ g} \\
 2. \quad \quad \quad & \ll & = 4,9300 \ll \\
 \text{Rückstand} & = & 0,4841 \ll \\
 \hline
 \text{Summa} & = & 5,4575 \text{ g.}
 \end{array}$$

Hieraus berechnen sich folgende drei Differenzen:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Diff. 1.} & = & (6,1366 - 5,4575) = 0,6791 \text{ g} = 11,07 \% \\
 \quad \quad \quad & \ll & 2. = (6,8430 - 6,8131) = 0,0289 \ll = 0,42 \% \\
 \quad \quad \quad & \ll & 3. = (6,1366 - 4,9300) = 1,2066 \ll = 19,66 \%
 \end{array}$$

C. Den dritten Versuch stellte ich in der Weise an, dass ich zunächst eine exacte Nicotinbestimmung in grösserem Maassstabe ausführte und dann die titrirten Flüssigkeiten in der mitgetheilten Weise behandelte.

Es wurden zu dem Ende 200 g Virginiatabak mit 100 cc der ver-

dünnten alkoholischen Natronlösung imprägnirt und dann in 7 Portionen mit Aether extrahirt. Die Titration der Destillate, natürlich mit aliquoten Theilen ausgeführt, ergab folgendes Resultat:

Destillat I.	(1000 cc)	=	338,0 cc	$\text{S}\Theta_3$
« II.	(250 «)	=	6,5 «	«
« III.	(200 «)	=	1,0 «	«
« IV.	(100 «)	=	0,5 «	«

$$\text{Summa} = 346,0 \text{ cc } \text{S}\Theta_3$$

$$1 \text{ cc } \text{S}\Theta_3 = 0,0271 \text{ g Nicotin}$$

$$36 \text{ « } \text{«} = 9,3766 \text{ « } \text{«} = 4,69 \text{ \%}.$$

Von dem Gesamtdestillate (1550 cc) wurden 1460 cc entsprechend 8,8322 g Nicotin der weiteren Behandlung unterworfen. Es wurden erhalten an unfractionirtem Rohnicotin: 8,8600 g.

Das Resultat der Fractionirung war folgendes:

1. Fraction	(bis 241°)	=	0,9820 g
2. «	($241-243^\circ$)	=	7,0080 «
Rückstand		=	0,4780 «

$$\text{Summa} = 8,4680 \text{ g.}$$

Die Titration der drei Portionen ergab an Nicotin:

1. Fraction	=	0,4841 g
2. «	=	7,0060 «
Rückstand	=	0,4736 «

$$\text{Summa} = 7,9637 \text{ g.}$$

Hieraus berechnen sich die drei Differenzen, wie folgt:

$$\text{Diff. 1.} = (8,8322 - 7,9637) = 0,8685 = 9,83 \text{ \%}$$

$$\text{« 2.} = (8,8600 - 8,4680) = 0,3920 = 4,42 \text{ «}$$

$$\text{« 3.} = (8,8322 - 7,0060) = 1,8262 = 20,68 \text{ «}$$

Wie man sieht, ist bei diesem Versuche der durch das Fractioniren bewirkte Verlust erheblich grösser, wie bei Versuch A. und B. Wenn nichtsdestoweniger die Differenzen 1. und 3. mit den aus den Versuchen A. und B. berechneten befriedigend übereinstimmen, so ist es um so mehr gestattet, die durch diesen Versuch gewonnenen Resultate als genügenden Beweis für die Brauchbarkeit der zu prüfenden Methode anzusehen.

Schliesslich theile ich noch die Ergebnisse einiger Elementaranalysen mit, welche ich von dem bei Versuch C. erhaltenen Nicotin ausgeführt habe.

- I. 0,2022 g Nicotin gaben 0,5483 g CO_2 und 0,01884 g H.
 II. 0,1293 „ „ „ 0,3495 „ „ „ 0,01089 „ „
 III. 0,1435 „ „ „ 0,02463 g N.
 IV. 0,1680 „ „ „ 0,02883 „ „
 V. 0,1728 „ „ „ 0,02940 „ „

Hieraus berechnen sich folgende procentische Werthe:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C =	73,95	73,72	—	—	—
H =	9,32	9,36	—	—	—
N =	—	—	17,16	17,16	17,06

Die Formel des Nicotins verlangt:

$$\text{C}_{10} = 74,08 \%$$

$$\text{H}_{14} = 8,64 \%$$

$$\text{N}_2 = 17,28 \%$$

Die hohen Zahlen für Wasserstoff sind mir nicht recht erklärlich, sie haben aber jedenfalls in nebensächlichen Umständen ihre Ursache.

Versuch VI. Schliesslich habe ich den Versuch, mittelst dessen Schlösing seine Methode der Nicotinbestimmung geprüft hat, unter einigen Modificationen wiederholt. Die Resultate, welche ich dabei erhalten habe, sind nicht eben sehr befriedigend, und zwar glaube ich zeigen zu können, dass der Versuch, so wie ihn Schlösing angestellt hat, nicht wohl zuverlässige Resultate liefern kann. Das von mir und im wesentlichen auch von Schlösing angewandte Verfahren besteht nämlich im Folgenden:

Der auf die beschriebene Weise aus dem Tabak gewonnene ätherische Auszug wird mit einer Lösung von Oxalsäure in 95procentigem Weingeist versetzt, (Schlösing spricht merkwürdigerweise von einer ätherischen Oxalsäurelösung, während Oxalsäure doch in Aether so gut wie unlöslich ist), wodurch sofort Nicotin- resp. Ammonoxalat gefällt wird. Der Niederschlag setzt sich ziemlich schnell ab und bildet nach 12 stündigem Stehen einen festen Krystallkuchen, von welchem sich die überstehende Flüssigkeit völlig klar abgiessen lässt. Der Niederschlag wird, nachdem er mit Aether gewaschen ist, in möglichst wenig warmen Wassers gelöst, etwas Natronlauge zugesetzt und dann unter sorgfältiger Abkühlung mit einem Gemisch von Aetzkalkpulver und Seesand gemischt. Die so erhaltene halbtrockene Masse wird mit Aether wiederholt ausgezogen, der Aetherauszug, wenn nöthig, filtrirt, und der Aether

vorsichtig und nicht ganz vollständig abdestillirt. Der Rückstand wird im Exsiccator bis zur annähernden Gewichtskonstanz getrocknet.

Ich habe nun in zwei Tabakssorten je zwei Nicotinbestimmungen ausgeführt, einmal nach meiner Methode und dann nach dem so eben beschriebenen Verfahren. Es wurden dabei die folgenden nicht sehr befriedigenden Resultate erhalten.

I. a) Angewandt 19,920 g Elsässer Tabak.

Verbraucht: 13,7 cc $\text{S}\Theta_3 = 0,37127 \text{ g Nicotin} = 1,86 \%$.

b) Angewandt 27,796 g Elsässer Tabak.

Erhalten: 0,4585 g Nicotin = 1,64 %.

II. a) Angewandt 17,920 g Havanna-Tabak.

Verbraucht: 12,65 cc $\text{S}\Theta_3 = 0,34155 \text{ g Nicotin} = 1,91 \%$.

b) Angewandt 20,910 g Havanna-Tabak.

Erhalten: 0,4045 g Nicotin = 1,93 %.

Die Prüfung der gewichtsanalytisch bestimmten Nicotinmengen auf ihre Reinheit lieferte nun folgende Resultate:

Die Elementaranalyse der sub I. erhaltenen Nicotinmenge ergab folgende Zahlen:

0,3890 g Nicotin lieferten 1,0765 g $\text{C}\Theta_2$ und 0,2985 g $\text{H}_2\Theta$

d. i. $\text{C} = 75,60 \%$ $\text{H} = 8,53 \%$.

Diese Zahlen stimmen merkwürdigerweise ziemlich genau mit den von Schlösing erhaltenen ($\text{C} = 75,31 \%$ $\text{H} = 8,75 \%$), nicht aber mit den der Formel des Nicotins $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ entsprechenden ($\text{C} = 74,08 \%$ $\text{H} = 8,64 \%$) überein, wenigstens nicht die wichtigste Zahl für C.

Die sub II. erhaltene Nicotinmenge wurde maassanalytisch untersucht:

Sie erforderte 13,0 cc $\text{S}\Theta_3 = 0,3523 \text{ g Nicotin} = 1,68 \%$

der angewandten Tabakmenge.

Wie man sieht, ist mit diesen Resultaten nichts anzufangen, und es ist nicht recht zu verstehen, wie Schlösing sich mit einer solchen Prüfung seiner Methode zufrieden geben konnte. Die sub II. erhaltene Nicotinmenge liess übrigens auch durch ihr Aussehen sofort ihre Unreinheit erkennen. Aus derselben schieden sich nämlich nach dem Abdunsten des Aethers kleine krystallinische Flitterchen aus, mit deren Untersuchung ich mich noch weiter beschäftigen werde. Vielleicht sind dieselben identisch mit den von Henry und Boutron erhaltenen Kryställchen (s. oben), welche dieselben irrthümlicher Weise für reines Nicotin hielten.

A n h a n g.

Es seien hier noch zwei Versuche mitgetheilt, welche allerdings mit dem Gegenstande dieser Arbeit in einem weniger festen Zusammenhange stehen, wie die bisher beschriebenen, deren Resultate aber immerhin nicht ohne Interesse sein dürften.

Erster Versuch. Zur Anstellung dieses Versuches wurde ich durch den Gedanken veranlasst, dass es in Anbetracht der leichten Uebertreibbarkeit des Nicotins mittelst Destillation im Dampfströme vielleicht möglich sei, dasselbe unmittelbar aus dem mit Natronlauge schwach alkalisch gemachten und von Ammoniak durch längeres gelindes Erwärmen befreiten Tabak zu gewinnen.

Zu dem Ende wurden 150 g Virginia, welcher 4,69 % Nicotin enthielt, mit der genügenden Menge der alkoholischen Natronlösung versetzt, und nach 24stündigem Stehen bei 60° circa 750 cc Wasser hinzugegeben. Es wurde hierauf wie gewöhnlich im Dampfströme destillirt. Die Titration der Destillate lieferte folgende Resultate:

Destillat I. (1000 cc) erforderte 362,8 cc $\text{S}\Theta_3$

< II. (250 <)	< 19,9 < <
< III. (100 <)	< 6,6 < <
< IV. (100 <)	< 4,2 < <
< V. (100 <)	< 2,5 < <
< VI. (100 <)	< 2,0 < <

$$\text{Summa} = 398,0 \text{ cc } \text{S}\Theta_3 = 10,7858 \text{ g Nicotin} \\ = 7,20 \text{ } \%$$

Das Gesamtdestillat, einschliesslich der zu den verschiedenen Titrationen verwendeten Mengen, wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure eingedampft und dann genau so behandelt, wie es oben (Versuch V.) beschrieben ist.

An unfractionirtem Rohnicotin wurden auf diese Weise erhalten 6,2677 g.

Dieselben ergaben nach der Fractionirung:

1. Fraction (bis 241°)	= 1,5600 g
2. < (241—243°)	= 3,8800 <
Rückstand	= 0,8010 <

$$\text{Summa} = 6,2410 \text{ g.}$$

Die Titration der 3 Portionen ergab folgende Nicotinmengen:

1. Fraction = 0,0936 g Nicotin

2. « = 3,8723 « «

Rückstand = 0,5018 « «

Summa = 4,4677 g Nicotin in 150 g Tabak

= 2,98 % statt 4,78 %.

Hieraus berechnen sich folgende Differenzen:

Diff. 1. = (10,7858—4,4677) = 6,3181 g = 58,58 %

« 2. = (6,2677—6,2410) = 0,0267 « = 0,42 %

« 3. = (10,7858—3,8723) = 6,9135 « = 64,10 %

Die directe Destillation liefert mithin völlig unbrauchbare Resultate. Entweder wird einerseits das Ammoniak nicht vollständig aus dem Tabak ausgetrieben durch das 24 stündige Erwärmen auf 60°, und andererseits nur ein Theil des Nicotins aus dem Tabak gewonnen — oder aber es findet eine partielle Zersetzung des Nicotins in Basen mit einem Stickstoffatom im Molekül statt.

Ich füge noch hinzu, dass auch die Ersetzung des Natrons durch Magnesia keine besseren, vielmehr völlig analoge Resultate lieferte. In 12,2955 g Virginia wurden nämlich 0,9437 g Nicotin = 7,67 % gefunden, während eine nach meiner Methode ausgeführte Nicotinbestimmung einen Gehalt von 4,88 % ergab.

Zweiter Versuch. Es findet sich bei verschiedenen Autoren die Angabe, dass reiner Aether kein Nicotin aus dem Tabak auszöge, sondern dass dasselbe, um durch Aether extrahirbar zu werden, erst durch Zusatz einer stärkeren Base in Freiheit gesetzt werden müsse. Es ist dies aber, allgemein ausgesprochen, durchaus nicht richtig, und wenn Nessler*) in der tabellarischen Uebersicht seiner Tabakanalysen neben den Nicotingehalten noch eine besondere, »Fett« überschriebene Rubrik aufführt, in welcher die Gewichtsmengen der durch Aether allein ausziehbaren Stoffe verzeichnet sind, so ist das, wenigstens soweit es sich um fermentirte Tabake handelt, also jedenfalls bei den amerikanischen, geradezu ein Fehler. Ueberdies ist der Name »Fett« höchst unglücklich gewählt, denn der Aether entzieht dem Tabak vorwiegend harzige Stoffe; das Fett spielt dabei eine sehr untergeordnete Rolle.

Um zu bestimmen, wie viel Nicotin einem beliebigen fermentirten Tabak durch Aether allein entzogen würde, habe ich Kentucky zunächst mit reinem Aether und dann auf die gewöhnliche Weise nach vorhergegangener Versetzung mit alkoholischer Natronlauge extrahirt. Die erhaltenen Resultate sind folgende:

*) Nessler, Der Tabak, seine Bestandtheile etc. p. 11.

Angewandt: 13,489 g Kentucky (Nicotingehalt = 4,53 %).

- 1) Extraction mit Aether ohne voraufgegangene Versetzung mit alkoholischer Natronlauge

Destillat I. erforderte 6,80 cc $\text{S}\Theta_3$

« II. « 2,50 « «

« III. « 0,90 « «

« IV. « 0,20 « «

Summa = 10,4 cc $\text{S}\Theta_3$ = 0,28184 g Nicotin = 2,09 %.

- 2) Extraction mit Aether nach voraufgegangener Versetzung mit alkoholischer Natronlauge

Destillat I. erforderte 8,20 cc $\text{S}\Theta_3$

« II. « 2,80 « «

« III. « 0,95 « «

« IV. « 0,15 « «

Summa = 12,10 cc $\text{S}\Theta_3$ = 0,32791 g Nicotin = 2,43 %.

Im Ganzen (2,09 + 2,43) = 4,52 % Nicotin.

Es wurde mithin die Hälfte des Gesamt-Nicotins durch Aether allein ausgezogen.

III. Nicotinbestimmungen.

Ich theile zum Schlusse eine Reihe von Nicotinbestimmungen mit, welche ich nach meiner Methode ausgeführt habe. Die zahlreichen Parallelbestimmungen zeigen, dass dieselbe an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lässt.

Ferner sind daraus die folgenden Sätze, deren Gültigkeit man bis jetzt noch nicht erkannt zu haben scheint, unmittelbar abzuleiten:

Der Nicotingehalt vieler (wahrscheinlich aller) Tabakssorten schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen, so dass die sich vielfach in der Literatur findenden bestimmten Zahlenangaben über den Nicotingehalt dieser oder jener Tabakssorte völlig werthlos sind; sie geben weiter nichts an, als den Nicotingehalt der untersuchten Tabaksprobe.

Der Nicotingehalt einer Tabakssorte — auch dies wird man wohl ganz allgemein fassen dürfen — variirt nicht nur nach den verschiedenen Ernten, es finden sich vielmehr erhebliche Unterschiede auch innerhalb des nämlichen Jahrganges, der nämlichen Partie, ja sogar innerhalb einer und derselben Packung. *)

*) Es muss hier darauf hingewiesen werden, dass Tabaksblätter, welche in der nämlichen Packung enthalten sind, dessen ungeachtet von Pflanzen herkommen können, die, wenn auch nicht unter ungleichen klimatischen Verhältnissen, doch auf sehr verschiedenen Bodenarten gewachsen sind.

Bei den fermentirten Tabaken scheint ein gewisser Zusammenhang zwischen Nicotin- und Saftreichthum zu bestehen, so dass im Allgemeinen die trocknen dünnen, sogenannten strohigen Tabaksblätter relativ nicotinarm, die dicken saftreichen, sogenannten fettigen oder schmalzigen nicotinreich sind.

A. Roh tabake.

Lfd. Nr.	Name des Tabaks.	Marke des Tabaks	Bestimmung		Mittel	Bemerkungen.	Beschaffenheit des Blattes.
			I.	II.			
1	Virginia	D.	4,88	4,69	4,78	Fass I.	Sehr saftig und dick.
2	"	D.	4,32	4,31	4,31	" II.	dto.
3	Kentucky	F.	4,54	4,52	4,53	—	dto.
4	Sumatra	M.	4,15	4,10	4,12	—	Ziemlich dick, sehr saftig.
5	Seedleaf	W & J.	3,77	3,70	3,73	Ernte { 1876 1877	Sehr dick und saftig.
6	Seedleaf	W & J.	3,01	—	3,01		dto.
7	Havanna	—	2,98	3,08	3,03	aus einer Serone	Saftig, ziemlich dick.
8	"	—	1,96	1,87	1,91		Weit weniger saftreich.
9	Brasil	S. G. G. Patent	2,78	—	2,78	—	Sehr saftig und dick.
10	Brasil Felix	Patent fino	2,33	2,23	2,28	1874	Saftig, ziemlich dick.
11	"	"	1,59	—	1,59	Ernte { 1875 1876 1877 1878	Ziemlich trocken und dünn.
12	"	"	1,25	—	1,25		dto.
13	"	"	1,48	—	1,48		dto.
14	"	"	2,73	—	2,73		Dick und saftig.
15	Brasil	Beça Leithe	1,07	1,21	1,14	—	Trocken.
16	Brasil	Candido	1,47	—	1,47	aus einem Packen	Ziemlich trocken und dünn.
17	"	"	2,78	—	2,78		Saftreich und dicker.
18	Java	—	2,67	2,56	2,61	—	Saftig und dick.
19	Samsoun (türk. Tabak)	—	2,47	2,55	2,51	—	Saftig.
20	Elsässer	—	1,91	—	1,91	aus einem Ballen	Ziemlich saftig und dick.
21	"	—	0,92	—	0,92		Trocken.
22	Maryland	K.	1,23	1,29	1,26	—	Ziemlich trocken und dünn.
23	Maryland Scrubs	G.	1,18	1,17	1,17	—	Sehr trocken und dünn.
24	Carmen	K & L	1,21	1,16	1,18	—	Trocken.
25	Ohio Bay	F.	1,12	1,01	1,06	—	dto.
26	Ambalema	—	1,17	1,18	1,17	—	Sehr trocken und dünn.
27	Domingo	H.	0,78	0,86	0,82	—	dto.
28	Ohio	M.	0,70	0,66	0,68	—	dto.

B. Rauchtabak. *)

Lfd. Nr.	Bezeichnung der Sorte.	Preis des Paquets	Bestimmung		Mittel	Bemerkungen.
			I.	II.		
		Pf.	‰	‰	‰	
29	Mélange	180	0,86	—	0,86	} Fabrik I.
30	Canaster	120	0,58	0,54	0,56	
31	No. 1.	100	1,32	—	1,32	
32	No. 2.	80	0,46	0,42	0,44	
33	—	180	0,51	—	0,51	} Fabrik II.
34	—	120	0,64	—	0,64	
35	—	100	1,08	—	1,08	
36	—	80	0,63	—	0,63	

Vorstehende Arbeit wurde in dem hiesigen unter Leitung des Herrn Dr. L. Janke stehenden »chemischen Laboratorium der Sanitätsbehörde« ausgeführt. Ich ergreife mit Freuden die Gelegenheit, Herrn Dr. Janke für seine liberale Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Bremen, 1880.

Zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten.

Von

Fr. Böckmann.

Die Methoden von Lunge **) und Fresenius ***) haben bekanntlich dem Mangel einer hinlänglich genauen und rasch ausführbaren Bestimmung des Schwefelgehaltes der Pyrite abgeholfen. Als eine dritte, ebenfalls recht befriedigende Resultate gebende Methode empfehle ich das Aufschliessen mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron †) in folgender Modification.

*) Die Rauchtabake werden im Verlaufe der Fabrikation eines grossen Theils ihres Nicotiningehaltes beraubt, und zwar hauptsächlich in Folge des sogenannten Darrprocesses, welcher in einer kurzen, aber starken Erhitzung des fortwährend bewegten Tabaks besteht.

**) Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, Bd. I, p. 92.

***) Diese Zeitschrift 16, 335.

†) Vergl. hierzu die Mittheilung von B. Deutecom in dieser Zeitschrift 20, 313. D. Red.