

Jodkalium für jedes Molekulargewicht Molybdänsäure anwendet; ein nicht sehr grosser Ueberschuss beeinflusst jedoch nicht merklich das Endresultat. Dasselbe lässt sich von der Chlorwasserstoffsäure sagen. Ueberdem ist zu bemerken, dass es bei den Bestimmungen, welche mit wenig Substanz ausgeführt werden, auch genügt nur während einer Stunde zu erhitzen; während, wenn man viel anwendet, die Erhitzung zwei Stunden fortgesetzt werden muss. Verlängert man jedoch übermässig die Einwirkung der Hitze, so könnte man eine geringe Vermehrung von in Freiheit gesetztem Jod haben, welche wahrscheinlich einer grösseren Reduction ihre Entstehung verdankt.

Die Reaction findet auch vollständig bei gewöhnlicher Temperatur statt, wenn man nur das in Chlorwasserstoffsäure gelöste Molybdat zusammen mit dem Jodkalium während einiger Stunden digeriren lässt. Endlich ist es von Wichtigkeit, dass in der That die Reaction nur vollständig verläuft, wenn man sich der Concentrationen so, wie wir sie angegeben haben, bedient, da dies eine nothwendige Bedingung für das gute Gelingen der Methode ist, deren Resultate, wie aus den Tabellen ersichtlich, nicht besser sein können.

Istituto chimico di Roma.

---

### Zur Nicotinbestimmung.

Von

**Richard Kissling.**

Skalweit veröffentlicht in dem von ihm redigirten »Repertorium der analytischen Chemie«<sup>\*)</sup> einen Artikel »Ueber die quantitative Bestimmung des Nicotins im Tabak«, der so viel Unklares und Unrichtiges enthält, dass er eine schleunige Erwiderung unbedingt erfordert. Indem ich von vornherein bemerke, dass ich eine grössere Arbeit über die Methoden der Nicotinbestimmung in allernächster Zeit publiciren werde, beschränke ich mich für jetzt darauf, die Skalweit'schen Irrthümer und Unklarheiten in aller Kürze zu berichtigen und klar zu stellen.

Zunächst muss ich den Tadel, welchen Skalweit gegen die (aus anderen Gründen auch von mir verworfene) Schlösing'sche Methode

---

<sup>\*)</sup> Bd. I. No. 11, p. 165. Vergl. auch dieses Heft im Bericht, Abth. III. Chemische Analyse organischer Körper.

der Nicotinbestimmung erhebt, als durchaus unberechtigt zurückweisen. Er meint nämlich, die Entnicotinisirung des alkalisch gemachten Tabaks durch Aether sei kaum zu erreichen, selbst nach mehrtägigem Ausziehen seien, besonders auf Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak, bei weiterer Behandlung mit Aether noch deutlich gefärbte Lösungen erhalten worden. Abgesehen davon, dass nach mehreren von mir angestellten Versuchen auch die nicotinreichsten Tabake durch Extraction mittelst continuirlichen Auftropfens des Aethers (Schlössing's Methode) in 2—3 Stunden völlig von Nicotin befreit werden, was in aller Welt hat denn das Gelöstwerden von etwas Tabakharz mit der Extraction des Nicotins zu thun? Skalweit wird doch wissen, dass das Nicotin ein völlig farbloser Körper ist, und wenn er dies weiss, warum hat er dann nicht die späteren Aetherauszüge einfach auf Nicotin geprüft, anstatt sich an dem Gelbwerden derselben zu stossen?

Weiterhin bespricht Skalweit die Destillation des Nicotins mit Wasserdampf, welche von mir zuerst angewandt wurde, um das Nicotin vollständig bei relativ niederer Temperatur überzutreiben. Skalweit thut hierauf bezüglich folgenden merkwürdigen Ausspruch: »Ich will hier Jedermann ausdrücklich vor der Anwendung dieser Methode warnen. Sie lässt stets im Stich und ist ganz unzuverlässig. . . . Auch ist die Gefahr der Zersetzung des Nicotins durch Kalilauge viel geringer, als durch gespannte (?) Wasserdämpfe. Man hat nur dafür Sorge zu tragen, dass die Concentration der Kalilauge nicht zu weit getrieben wird, und die Temperatur nicht zu hoch steigt.« Er fügt dann in einer Anmerkung hinzu: »Ich werde an einer anderen Stelle zeigen, dass Nicotin durch gespannte Wasserdämpfe von ca. zwei Atmosphären schon bei 110° in zwei Körper zersetzt wird, von denen einer Ammoniak, ein zweiter Kohlensäure ist.« Das ganze Raisonement ist geradezu völlig unverständlich, besonders wenn man die meiner Ansicht nach ganz unausführbare Art und Weise, in welcher Skalweit das Nicotin überzutreiben sucht, in Betracht zieht. Er destillirt nämlich eine nicotinhalige Flüssigkeit, welche auf eine Gesamtmenge von ca. 50 cc 4—5 g Kalihydrat enthält. Diese Destillation kann nur so verlaufen, dass zuerst eine schwach nicotinhalige Flüssigkeit übergeht, während bei stetig steigender Temperatur der Rückstand immer reicher, sowohl an Nicotin, als auch an Kalihydrat wird. Operirt man mit reinem Nicotin, so sieht man schliesslich das Nicotin in Gestalt gelber Oeltropfen auf der eingedickten Kalilauge schwimmen,

und ein Uebertreiben desselben durch weiteres Erhitzen ist natürlich nicht ausführbar. Wie Skalweit so verfahren kann, da er doch eben vorher vor zu grosser Concentration der Kalilauge und zu hoher Temperatur warnt, und wie er ferner die Destillation mittelst Wasserdampfs verurtheilen kann, welche doch gerade jene beiden Fehlerquellen beseitigen soll, das ist mir völlig unverständlich. Ich habe übrigens durch directe Versuche mit reinem Nicotin nachgewiesen, dass sich dasselbe mittelst Destillation im Wasserdampfstrom völlig unzersetzt übertreiben lässt. Was die Bemerkung Skalweit's betrifft, dass sich Nicotin durch gespannte Wasserdämpfe von 2 Atmosphären bei  $110^0$  in Ammoniak und Kohlensäure zersetzen lasse, so ist dieselbe hier durchaus irrelevant und bedeutet für diesen Zweck nicht viel mehr, als die That- sache der Zersetzung des Nicotins durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure. An und für sich ist es übrigens höchst überraschend, dass sich aus  $C_{10}H_{14}N_2$  und  $H_2O$  bei  $110^0$   $CO_2$  bildet.

Die ganze Methode Skalweit's, welche er »allen Analytikern, denen es auf genaue Resultate ankommt, sehr empfiehlt«, ist schon vor 14 Jahren von Nessler als unbrauchbar verurtheilt worden. Derselbe sagt darüber\*):

»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. Dieses Verfahren kann nun 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.«

\*) Nessler, der Tabak, seine Bestandtheile etc. Mannheim 1867, p. 149.