

## I. Folia Sennae Alex.

1,85325 g. verloren bei 100—110° C. 0,20925 = 11,29 % Wasser  
2,1297 g. (lufttrocken) geben mit absolutem Alkohol erschöpft  
0,3995 g. = 18,76 % bei 100° getrockneten Harzrückstand  
1,1304 g. (lufttrocken) geben 0,1189 g. = 10,52 % Holzfaser.

## II. Folia Sennae Tinnev.

1,8740 g. verloren bei 100—110° C. 0,1800 = 9,60 % Wasser  
2,2426 g. (lufttrocken) geben mit absolutem Alkohol erschöpft  
0,4280 = 19,09 % bei 100° getrockneten Harzrückstand  
1,2073 g. (lufttrocken) geben 0,1400 = 11,59 % Holzfaser.

Die Vermuthung, dass alexandrinere Blätter mehr Holzfaser enthalten würden, als Tinnevely, war somit nicht bestätigt, vielmehr der Beweis geliefert, dass auf Grund von Feuchtigkeits-Harz- und Holzfaserbestimmungen die beiden Sennesblättersorten nicht unterschieden werden können.

Eine Untersuchung der Blätter von Solenostemma Arghel Haym — welche ich übrigens nur ein einziges Mal (während der letzten Jahre) und selbst dann nur sehr spärlich unter Sennesblättern gefunden habe — ist vorbereitet.

---

## Die Einwirkung von Aether und Alkohol auf Tabak, sowie die Destillation der dadurch gewonnenen Extracte.

Von Dr. J. Skalweit in Hannover.

Um aus einem Tabak Nicotin zu gewinnen, behandelt man denselben mit Ammoniak und Aether (Schloesing) oder mit Säuren und Alkohol und destillirt das Extract unter Zusatz von Kalilauge.

Man nahm bisher an, dass durch Aether bei gleichzeitiger Einwirkung von Alkalien dem Tabak alles Nicotin entzogen wird und dass der auf solche Weise behandelte Tabak vollkommen nicotinfrei sei.

Nach vergleichenden Versuchen, welche ich in dieser Richtung anstellte, zeigte sich jedoch, dass bei der Behandlung des Tabaks mit Schwefelsäure und Alkohol stets eine grössere Ausbeute an Nicotin erzielt wird, als bei der bisher allgemeiner üblichen mit Alkalien und Aether.

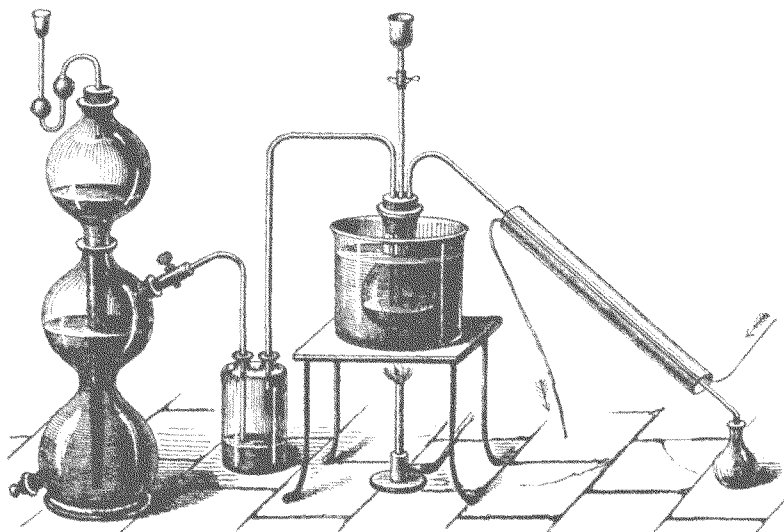
Waren daher alle Fehlerquellen in der Analyse selbst ausgeschlossen, so musste der Beweis erbracht werden können, dass der mit Alkalien und Aether behandelte Tabak — auch nach mehr-tägiger Erschöpfung — immer noch nicotinhalzig sei. —

Ich glaube, dass mir dieser Beweis gelungen ist. —

Bevor ich jedoch in denselben eintreten kann, ist es erforderlich, die bei den Analysen angewandte Methode als eine unzweifelhaft brauchbare zu erweisen.

Diese Methode ist der Hauptsache nach bereits in diesem Blatte, Band 219 Seite 36 u. f., beschrieben; sie ist von mir nur darin etwas modificirt, dass nicht nur am Schluss der Operation ein Wasserstoffstrom durch den Apparat geleitet wird, sondern bereits von Anfang an. Ausserdem empfiehlt es sich in dem der Destillation unterworfenen Kölbchen, die Einrichtung so zu treffen, dass der Kork ausser den beiden Zuführungs- und Abführungs-röhren noch eine dritte Bohrung erhält, welche durch eine bis auf den Boden reichende, durch Quetschhahn von einem Rundtrichter-chen abgeschlossene Röhre ausgefüllt wird. Durch die letztere Röhre giebt man 2—3 mal je 5 C. C. warmes Wasser zu dem destillirenden Extract und zwar sobald dasselbe beginnt, trocken zu werden.

Beistehende Skizze veranschaulicht am besten, den zur Destillation dienenden einfachen Apparat:



H-entwickler. Waschflasche. Schwefelsäure-Bad. Kühler.

Destillat.

## A. Versuche mit reinem Nicotin.

Von einer Lösung (A) von 11,745 g. reinem Nicotin in Wasser zu 100 aufgefüllt, verbrauchten zur Neutralisation:

5 C. C. . . .	36,2	$\frac{1}{10}$ Normal. Schwefelsäure =	11,73 % N.
2 - . . . .	14,5	- - -	11,75 -
1 - . . . .	7,2	- - -	11,73 -

1) 5 C. C. (A) destillirt mit 15 C. C. Wasser und Kalilauge.

1. Destillat . . . . . 34,1 C. C.  $\frac{1}{10}$  Normalsäure.  
(Nach Hinzufügung von 5 C. C. Wasser)

2. Destillat. . . . . 1,9 - - -  
(nach weiterer Hinzufüg. v. 5 C. C. Wasser)

3. Destillat . . . . . 0  
36,0 C. C. . . = 99,5 %.

2) 2 C. C. (A) destillirt mit 10 C. C. Wasser

1. Destillat . . . . . 14,3 C. C.  $\frac{1}{10}$  Normalsäure.  
(Nach Hinzufügung von 5 C. C. Wasser) 0,1 - - -  
14,4 C. C. . . = 99,4 %.

3) 1 C. C. (A) mit 10 C. C. Wasser

1. Destillat . . . . . 7,2 C. C.  $\frac{1}{10}$  Normalsäure.  
(nach Hinzufügung von 5 C. C. Wasser) 0  
7,2 C. C. . . = 99,3 %.

4) 2 C. C. (A) mit 20 C. C. Wasser

1. Destillat . . . . . 14,4 C. C.  $\frac{1}{10}$  Normalsäure.  
2. Destillat . . . . . 0  
14,4 C. C. . . = 99,4 %.

Diese Zahlen sind so übereinstimmend, dass es nur noch erübrigte, nachzuweisen, dass im Destillat sich kein Ammoniak befindet.

Es wurde zu diesem Zweck das Destillat nach der Neutralisation bis zur Syrupsconsistenz bei 50° C. eingedampft, mit absolutem Alkohol behandelt und von dem ausgeschiedenen Lackmus-Farbstoff und etwaigen Salzen durch Filtration getrennt. Die auf dem Filter zurückbleibende Masse wurde nach dem Auswaschen mit Alkohol in heissem Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und kochend mit Chlorbarium versetzt.

In allen 4 Fällen entstand nach längerem Stehen nicht die geringste Trübung und ist somit die Abwesenheit von Ammoniak erwiesen.

## B. Versuche mit Ammoniumsulfat.

6,6 g. reines Ammoniumsulfat wurden zu 1 Liter gelöst (B).

1) 20 C. C. dieser Lösung mit 10 C. C. Kalilauge (1,159) destillirt.

1. Destillat brauchte . . . . . 19,8 C.C.  $\frac{1}{10}$  Normals.

2. Destillat . . . . . 0,0

= 99,0 % Ammonsulfat.

2) 20 C.C. B destillirt mit 5 C. C. Kalilauge

1. Destillat brauchte . . . . . 19,6 C.C.

(Hinzufügung von 5 C. C. Wasser) 2. Destillat 0,3 -

19,9 C.C.

= 99,5 % Ammonsulfat.

3) 20 C.C. B. mit 2 C.C. Kalilauge.

1. Destillat . . . . . 19,6 C.C.  $\frac{1}{10}$  Normals.

2. - . . . . . 0,2 - -

3. - . . . . . 0 - -

19,8 C.C. -

= 99 % Ammonsulfat.

Das Destillat vom Versuch 2) wurde nach dem Neutralisiren in der vorhin beschriebenen Weise eingedampft, mit Alkohol gefällt und mit Chlorbarium versetzt.

Es wurden erhalten

0,231 Bärumsulfat, entsprechend = 99,1 % Ammonsulfat.

Es gelingt daher bei meiner Anordnung des Apparats das in einer Lösung befindliche Ammoniak mit Kalilauge vollständig zu destilliren und fast absolut genau wieder zu gewinnen.

## C. Versuche mit Gemischen von Nicotin und Ammoniumsulfat.

1) 20 C.C. Nicotinlösung A mit 20 C.C. Ammonsalzlösung B destillirt gaben ein Destillat, zu dessen Neutralisation 34,0  $\frac{1}{10}$  Normalsäure erforderlich waren.

Nach Hinzufügung von 5 C.C. Wasser wurden noch weitere 0,2 C.C. im Destillat erhalten, bei der dritten Destillation ging nichts als Wasser über.

2) 5 C.C. A mit 10 C.C. B.

1. Destillat verbrauchte 41 C.C.  $\frac{1}{10}$  Normalsäure.

2. - - 3,7 - - -

3. - - 1,1 - - -

4. - - 0,1 - - -

5. - - 0 - - -

45,9.

## 3) 1 C.C. A mit 20 C.C. B.

1.	Destillat verbrauchte	17,0 C.C.	$\frac{1}{10}$ Normalsäure.
2.	-	0,1	-
3.	-	0	-
		17,1 C.C.	-

Die neutralisirten Destillate, bei niedriger Temperatur eingedampft mit Alkohol aufgenommen, filtrirt etc. und gefällt, gaben:

- 1) 0,2314 g. Bariumsulfat.
- 2) 0,1170 -
- 3) 0,2315 -

Man gewinnt demnach auch aus Gemischen von Nicotin und Ammoniaksalz beide Körper fast absolut genau durch einfache Destillation im Wasserstrom und kann das Ammonsalz aus dem Destillat durch Alkohol gänzlich abscheiden.

Da nun meine Methode zur Nicotinbestimmung auf die Prüfung des Destillats und die Abscheidung des darin befindlichen Ammonsalzes ein Hauptgewicht legt, so ist es zunächst ganz gleichgiltig, ob in der zu destillirenden Nicotinlösung Ammonsalze sich befinden oder nicht.

Es mag nur noch dabei hervorgehoben werden, dass das Eindampfen eines Destillats von 20—30 C.C. erheblich einfacher ist, als das Eindampfen von 500—1000 C.C., welche man durch die Destillation im Wasserdampfströme erhält.

## D. Versuche mit Tabak.

20,25 g. bei 50° C. getrockneter, fein pulverisirter Tabak (Paraguay) wurden mit 10 C.C. Normal-Schwefelsäure und 200 C.C. 98 % tigem Alkohol übergossen, 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht und zu 250 C.C. aufgefüllt.

Hievon 100 C.C. mit Kalilauge in der oben beschriebenen Weise destillirt.

Destillat verbrauchte 19,2 C.C.  $\frac{1}{10}$  Normalsäure. Destillat eingedampft und darin das Ammoniumsulfat bestimmt, ergab 0,003 g. Bariumsulfat.

Nimmt man an, dass diese geringe Menge von Ammoniak bereits durch die vorherige Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol in dem Auszug vorhanden gewesen, so würden von den 19,2 C.C.

$\frac{0,003}{0,01165} = 0,25$  C.C. in Abzug zu bringen sein, und der Tabak enthielte darnach  $\frac{19,2 - 0,25}{5} = 3,79\%$  Nicotin.

Lässt man jedoch die Möglichkeit zu, dass eine geringe Zersetzung des Nicotins bei der Destillation stattgefunden, so müsste das gefundene Ammoniak auf Nicotin umgerechnet werden und es wären gefunden

$$19,2 - \frac{0,25 \cdot 17}{162} = 19,17 \text{ C.C. entsprechend } 3,85\% \text{ Nicotin.}$$

Um einen Anhalt darüber zu gewinnen, wie das aus dem Tabak gewonnene Extract zusammengesetzt sei, und ob es wahrscheinlich, dass durch die Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol — entgegen den in Betreff der Löslichkeit von Ammoniumsulfat in Alkohol bekannten Thatsachen — Ammoniumsulfat aus dem Tabak ausgezogen wird, ist folgender Versuch angestellt worden.

100 C.C. der unter D bereiteten Nicotinlösung wurden mittelst Natronlauge titirt.

Dieselben verbrauchten 39 C.C.  $\frac{1}{10}$  Normallauge, also merkwürdigerweise fast genau so viel, als, auf Schwefelsäure berechnet, nach der gesetzten Menge Normalsäure darin enthalten sein konnte.

War schon ein solches Resultat im höchsten Grade auffallend, so musste es noch mehr befremden, dass diese mit Natronlauge neutralisirte und eingedampfte Lösung, fast vollständig schwefelsäurefrei war.

Sie ergab nämlich nur 0,002 g. Bariumsulfat.

Diese geringe Menge Schwefelsäure deckt jedoch nicht den hundertsten Theil des im Extract enthaltenen Nicotins und es wird daher weder Nicotinsulfat in erheblicher Menge, geschweige denn Ammoniumsulfat bei einer derartigen Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol aus einem Tabak extrahirt.

Die Schwefelsäure spielt vielmehr nur eine sekundäre Rolle bei dem Process, sie zersetzt die Nicotinverbindungen im Tabak und während der letztere vom Alkohol aufgenommen wird, geht gleichzeitig eine starke organische Säure in das Extract über.

Die Isolirung dieser Säure ist mir bislang nicht gelungen, da ihre Baryt- und Kalksalze nicht krystallisationsfähig zu sein scheinen.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieselbe auf den Geschmack und das Aroma des Tabaks von entscheidendem Einfluss ist.

Nach diesen Erfahrungen bleiben nur noch 2 Fragen zu beantworten:

1) Wird durch Schwefelsäure und Alkohol alles Nicotin aus einem Tabak herausgezogen?

2) Bleibt bei der Behandlung mit Kalilauge und Aether noch Nicotin im Tabak?

Die erste Frage darf mit „Ja“ beantwortet werden, da in oben beschriebener Weise behandelter Tabak nach dem Auswaschen mit Alkohol, Trocknen, Anfeuchten mit Kalilauge und Extrahiren mit Aether eine Flüssigkeit hinterliess, welche mit Kalilauge destillirt, keine messbare Menge Nicotin lieferte.

Die zweite Frage kann nicht unbedingt bejaht werden.

Bei einzelnen Tabaken lieferte der mit Kalilauge und Aether ausgelaugte Tabak bei der darauf folgenden Behandlung mit Alkohol und Schwefelsäure nur Spuren von Nicotin, welche vernachlässigt werden dürfen, bei anderen Tabaken stieg die Menge des im Tabak zurückgebliebenen Nicotins bis auf  $\frac{1}{2}\%$ . Dies letztere ist namentlich bei wenig-saftreichen und bei solchen Tabaken der Fall, welche durch den Wenderott'schen Apparat nachfermentirt worden sind. Es scheint demnach bei der Tabaksanalyse angezeigt, die Bereitung des Extracts mit Alkohol und Schwefelsäure vorzunehmen und nicht mit Kalilauge und Aether.

Um bei der Destillation brauchbare Resultate zu erhalten, ist es stets erforderlich, das neutralisirte Destillat auf Ammonsulfat zu prüfen.

Je concentrirter das Destillat, desto leichter ist diese Prüfung auszuführen.

Die grösste Concentration bei exacten Resultaten erzielt man bei der soeben empfohlenen Anordnung der Destillationsapparate.

---