

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XI. Jahrgang 1881.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1881.

~
In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 9. Juli 1881.

Herr A. Vogel spricht:

„Ueber Nicotinbestimmung und Tabakverbrennungsprodukte“.

Die beinahe alljährlich sich steigernde Consumption der Tabaksblätter und der damit sich mehrende Anbau der Tabakspflanze darf die Aufmerksamkeit rechtfertigen, welche von zahlreichen Chemikern diesem narkotischen Genussmittel zugewendet wird. Ich habe daher Veranlassung genommen, eine frühere Versuchsreihe über diesen Gegenstand ¹⁾ neuerer Zeit wieder aufzunehmen und war bestrebt, unter Zugrundelegung und theilweiser Wiederholung meiner Versuche thunlichst die Resultate zu ergänzen. Als eine Lücke meiner damaligen Arbeit (a. a. O.), welche vorzugsweise dem von mir im Tabaksrauche entdeckten Schwefelwasserstoff- und Cyangehalte, dann dem Ammoniak-, Wasser- und Aschengehalte verschiedener Tabaksorten Rechnung getragen, konnte es bezeichnet werden, dass die Bestimmung des Nicotingehaltes nicht berücksichtigt war. Der Hauptgrund jener Unterlassung lag in dem Umstande, dass mir zahlreiche mit der üblichen Methode der Nicotinbestimmung ausgeführte Versuche keine vollkommen entsprechenden Resultate zu liefern schienen. Die ziemlich allgemein ange-

1) Chemisch-technische Beiträge 1860 S. 96.

wendete Methode der quantitativen Bestimmung des Nicotin besteht darin, dass man 10 g feingepulverten Tabaks nach Zusatz von Ammoniak im Verdrängungsapparat durch Aether extrahirt. Nach sechsständiger Einwirkung wird der abdestillirte Aether in einer Porcellanschaale verdunstet; der aus Nicotin, Fett und Harz bestehende Rückstand wird mit Wasser vermischt und durch Schwefelsäure (100 C. C. Schwefelsäure = 2 g Nicotin) titrirt.

Eine grössere Reihe nach dieser Methode ausgeführter Nicotin-Bestimmungen veranlassten mich zu der Vermuthung, dass auf diesem Wege erhaltene Resultate unter Umständen etwas zu hoch ausfallen. Es erscheint nämlich in der That schwierig, die letzten Reste von Ammoniak, welche zur Extraktion der Tabakblätter verwendet werden, vollkommen durch Verdunsten zu entfernen, namentlich dann, wenn das Ammoniak nicht ganz frei von Kohlensäure ist oder während der mehrstündigen Extraktion Kohlensäure absorbirt hat. Das Verdunsten muss, um Nicotinverlust zu vermeiden, unter der Temperatur des kochenden Wassers vorgenommen werden, — eine Temperatur, bei welcher kaustisches, aber namentlich kohlen-saures Ammonium in breiartigen Flüssigkeiten nach meinen Erfahrungen mitunter hartnäckig zurückbleibt. Dass aber in diesem Falle, wo es sich um die alkalimetrische Titrirbestimmung eines dem Ammonium so nahestehenden Alkaloides wie das Nicotin, handelt, diess von nicht unwesentlichem Einfluss sein müsse, bedarf nicht besonderer Erwähnung. Vergleichende Versuche, wobei der Extraktionsrückstand in dem einen Falle stärker in einem anderen Falle schwächer erwärmt worden war, ergab bemerkbare Unterschiede.

Ich habe deshalb die von F. Mayer zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide angegebene Methode mit Jodkalium-Quecksilberjodid speciell zur Nicotinbestimmung anzuwenden versucht. Zu dem Ende wurden: 13,586 g Queck-

silberchlorid und 49,8 g Jodkalium in Wasser gelöst und zu je 1 Liter verdünnt.

Durch diese $\frac{1}{10}$ normale Kaliumquecksilberjodidlösung entstehen in saurer, neutraler und schwach alkalischer Lösung der Alkaloide weisse voluminöse Niederschläge, gleichzeitig wird hiedurch auch eine Trennung von Ammon möglich. 1 C. C. dieser $\frac{1}{10}$ normalen Lösung fällt 0,00405 g Nicotin. Zur Ausführung der Analyse wurden 15 g des zerkleinerten Tabakes in ein Kölbchen gebracht, mit 15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und soviel Weingeist von 85% hinzugefügt, dass das Gewicht des Alcohols und der Schwefelsäure zusammen 150 g betrug. Das Gewicht des Kölbchens mit Inhalt wurde hierauf notirt, der Tabak bei ca. 60° C. einige Zeit digerirt, worauf wieder gewogen und der durch die Digestion verdunstete Alkohol ersetzt wurde. Von der so erhaltenen Tabaktinktur wurden nun 50 g ($\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit) abfiltrirt, der Weingeist unter Zusatz von Wasser verdampft. Zu der mit der nöthigen Menge Wasser verdünnten trüben Lösung setzte man nun soviel von der nach oben bereiteten Kaliumquecksilberjodidlösung als noch ein weisser Niederschlag entstand.

Um das Ende der Reaction genau zu erkennen ist es nöthig, sobald man in der Flüssigkeit keine neu entstehende Trübung mehr wahrnehmen kann, nach einigem Stehen etwas von der Flüssigkeit auf ein Uhrglas zu bringen und zu sehen ob ein Zusatz von der Titrirflüssigkeit eine weitere Fällung hervorbringt. Nach einigem Stehen wird der Niederschlag krystallinisch, kann durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt werden und letztere darf mit der Titrirflüssigkeit und einem Tabakauszuge keine weisse Trübung mehr zeigen.

Wenn der Tabakauszug keine durch salpetersaures Silber fällbaren Stoffe enthält, — was sehr häufig der Fall ist —, so kann der Ueberschuss der Kalium-Quecksilber-

jodidlösung ohne vorhergehende Filtration direkt durch eine $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ normale Silberlösung, nachdem vorher neutrales chromsaures Kali zugesetzt, in bekannter Weise bestimmt werden.

1 C. C. der $\frac{1}{10}$ normalen Jodquecksilberlösung erfordert 4 C. C. der $\frac{1}{10}$ normalen oder 40 C. C. der $\frac{1}{100}$ normalen Silberlösung. Jeder C. C. der $\frac{1}{10}$ normalen oder jede 10 C. C. der $\frac{1}{100}$ normalen Silberlösung entsprechen 0,25 C. C. der $\frac{1}{10}$ normalen Jodquecksilberlösung. Da bei der angegebenen Concentration der Probestlüssigkeit der entstandene Niederschlag durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels nicht angegriffen wird, so genügt es, bei reinen Lösungen des Nicotin's die Jodquecksilberlösung im geringen Ueberschuss zuzusetzen und darauf sogleich, nach Zusatz von chromsaurem Kalium, salpetersaure Silberlösung bis zur bleibenden Endreaktion zuzusetzen. Ich habe es zweckmässig gefunden, die Kaliumquecksilberjodidlösung auf eine Nicotinlösung von bestimmtem Gehalte empirisch einzustellen. Herrn M. A. Ekarius, welcher auf meinen Wunsch die Versuche ausführte, bin ich zum besonderen Danke verpflichtet.

Nicotinbestimmungen in solcher Weise mit den verschiedensten Tabaksorten ausgeführt haben durchgehends geringere Quantitäten Nicotin ergeben, als durch die Extraktion mit Ammoniak und Aether; in keiner bis jetzt untersuchten Tabaksorte mehr als 4%, da wie bekannt frühere Angaben von 1 bis 7% wechseln.

Im Kautabak z. B. wurde nach der einen Methode 6, nach der anderen 3,9% Nicotin gefunden. Ob diese Methode mit Kaliumquecksilberjodid in der That der Extraktion mit Aether und Ammoniak vorzuziehen sei, muss sich durch weitere Versuche herausstellen. Die Empfindlichkeit des Kaliumquecksilberjodid ist eine sehr grosse. Mayer gibt schon an, dass durch dieses Reagens $\frac{1}{25000}$ Nicotin in einer Flüssig-

keit nachgewiesen werden könne. Ich habe nach vielfachen Beobachtungen Grund anzunehmen zu dürfen, dass die Empfindlichkeit noch etwas grösser sei. Lässt man die beiden Flüssigkeiten in der oben angegebenen Weise auf einander einwirken, so entsteht auch bei einer Verdünnung von $\frac{1}{30,000}$ eine deutlich opalisirende Zone.

Wenn nicht eine quantitative Bestimmung des Nicotin beabsichtigt ist, sondern es sich nur darum handelt, zu entscheiden, ob in der einen oder anderen Tabaksorte der Nicotiningehalt grösser oder geringer sei, so genügt es, eine gewogene Menge zerkleinerter Tabakblätter mit kochendem Alkohol auszuziehen und die filtrirten Lösungen zum Vergleiche mit der Probeflüssigkeit bis zur Endreaktion aus graduirtem Rohre zu versetzen.

Nach Abschluss meiner hier erwähnten Versuche über Nicotinbestimmung mittelst Kaliumquecksilberjodid ist eine Mittheilung im neuesten so eben erschienenen Hefte der „Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft“ (1881, 27. Juni, Nr. 11) über die Bestimmung der Alkaloide durch Kaliumquecksilberjodid zu meiner Kenntniss gelangt. A. B. Prescott (Americ. chem. Journ. 1880, II, 294) gibt an, dass das Verhältniss zwischen Alkaloid und Kaliumquecksilberjodid im Niederschlage mit der Dauer der Einwirkung, der Temperatur, der Concentration der Lösung u. s. w. wechselt. In einigen Fällen stimmen die gewichtsanalytisch ermittelten Zahlen mit den volumetrisch ermittelten Aequivalenten nach Prescott's Angabe nicht überein. Hierüber fehlt mir selbstverständlich jede Erfahrung, da ich die principielle Gültigkeit der Methode als feststehend angenommen und es überhaupt nur meine Absicht war, die Methode mit Kaliumquecksilberjodid speciell für Nicotinbestimmung zu versuchen. Ohne im Mindesten die Angaben Prescott's bezweifeln zu wollen — diess um so weniger, da mir zur Zeit die Originalabhandlung zur Einsicht nicht vorliegt, — möchte ich

erwähnen, dass die empirische Einstellung der Reaktionsflüssigkeit eine von der theoretischen Zusammensetzung unabhängige Sicherheit in dem Verhältniss zwischen Alkaloid und Kaliumquecksilberjodid, wie sie bei technischen Bestimmungen erforderlich, darbietet. Uebrigens behalte ich mir vor, auf den Gegenstand zurückzukommen. Nach den von mir oben mitgetheilten Angaben scheint die Methode einer geeigneten Endreaktion nicht zu entbehren.

In Betreff des Nicotin's mag hier als historische Notiz eine von mir in dem berühmten Hohberg'schen Werke (*Georgica curiosa* ¹⁾) aufgefundene hierher bezügliche Stelle Platz finden: „Merkwürdig ist, dass der Grossherzog zu Florenz eine Essence aus dem Tabak gehabt haben soll, damit man eine Taube gleich hat tödten können, wenn man nur einen Faden darin gefeuchtet und durch den einen Flügel gezogen.“ Das Nicotin ist meines Wissens von Vauquelin 1809 in den Tabakblättern entdeckt und von Hermbstädt erst 1820 genauer untersucht worden. Nach der oben angeführten Notiz möchte es beinahe scheinen, dass Einzelne von dem charakteristischen Bestandtheile des Tabaks schon weit früher, jedenfalls vor 1716 einige Kenntniss erlangt hatten.

Den Wassergehalt hat die Untersuchung von 10 Tabaksorten — Trocknen bei 100° C im Luftstrom — zu 8,3 % ergeben. Bei 100° C getrockneter Tabak hat grosse Neigung von neuem Wasser aufzunehmen; einen Tag im Keller ausgebreitet zeigte derselbe schon einen Wassergehalt von 12,2%, und nach 3 Tagen war der Wassergehalt auf 16% gestiegen. Ein noch längerer Aufenthalt im Keller bewirkte keine weitere Gewichtszunahme, die erwähnte Aufnahme scheint daher die äusserste Grenze der Wasserabsorption zu sein, wenigstens bei dem im bezeichneten Lo-

1) Theil III, Buch 7, S. 50, 1716.

kale gerade bestehenden Feuchtigkeitsgrade der Atmosphäre, welche selbstverständlich auf die Wasserabsorption nicht ohne Einfluss sein kann. Im Allgemeinen resultirt aus den angegebenen Versuchen der getrocknete Tabak als eine nicht unbedeutend hygroskopische Substanz.

Ein gewisser Wassergehalt ist nach meinem Dafürhalten in den fertiggestellten Tabaksorten ein wesentlicher Faktor. Obgleich eine vollständige wissenschaftlich begründete Theorie der Vorgänge bei Zubereitung des Tabakes zur Zeit noch nicht existirt, so kennen wir doch als das Wesentliche hiebei eine bei $+ 35^{\circ}$ C verlaufende Gärung, durch welche zum grössten Theile die albuminartigen Bestandtheile des Blattes zerstört, dagegen charakteristisch riechende Aetherarten, die man nicht unpassend mit dem Bouquet des Weines verglichen, erzeugt werden. Wenn nun dieser Gärungsvorgang allerdings zum grössten Theile in den befeuchteten und auf Haufen geschlagenen Blättern stattfindet, ausserdem noch durch die Behandlung der Blätter mit besonders für diesen Zweck zubereiteten Beizen wesentlich gefördert wird, so ist doch hiezu immerhin ein gewisser Feuchtigkeitsgrad unbedingt nothwendig. Beim langsamen Trocknen an der Luft bleiben stets 8 bis 10% Wasser unberührt und ich zweifle nicht, dass dieser Wassergehalt bei dem Ablagern, wodurch notorisch Wertherhöhung erzielt wird, eine wichtige Rolle übernimmt, indem bei diesem obwohl sehr vermindertem Feuchtigkeitsgrade der Vorgang der Gärung, wenn auch langsam, doch immerhin fortschreitet, während durch rasche künstliche Trocknung die Gärungserscheinungen gänzlich unterbrochen werden.

Die Aschenbestimmung mit 10 verschiedenen Rauchtabaksorten vorgenommen ergab durchschnittlich 21,1%, in 7 Sorten Cigarren 20,2%. Man kann das Gewicht der gewöhnlichen Cigarre zu 5 g annehmen, das einzelne Stück hinterlässt daher ungefähr 1 g Asche. Die Tabakasche

enthält in runden Zahlen 40 % Kalkerde und 30 % Kali. Die Reaktion auf Phosphorsäure mittelst molybdänsaurem Ammoniak ist eine überaus deutliche, der Phosphorsäureprocentgehalt beträgt ungefähr 4. Hiernach erscheint diese Asche für landwirthschaftliche Zwecke nicht ohne Bedeutung, was bei der grossen Menge der resultirenden Asche Berücksichtigung verdient.

Eine andere Versuchsreihe hatte zum Zweck, die Menge des Ammoniaks in den Verbrennungsprodukten des Tabaks und somit die dem Raucher durch gewogene Quantitäten zugeführten Ammoniakmengen zu bestimmen. Bekanntlich wird geröthetes Lakmuspapier durch darauf geleiteten Tabakrauch blau gefärbt. Diese Bestimmung geschah in meinen früheren Versuchen ¹⁾ dadurch, dass man die Verbrennungsprodukte verschiedener Sorten von Tabakblättern mittelst einer besonders dazu hergestellten Vorrichtung durch eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Weinsäure geleitet. Der Rauch, welcher durch die Lösung hindurchgeströmt war, zeigte vollkommen neutrale Reaktion zum Beweise, dass die ganze Menge des Ammoniaks in der Weinsäure vollständig zurückgehalten war. Der mit Alkohol hinreichend ausgewaschene krystallinische, weisse Niederschlag hat sich als saures weinsaures Ammoniumoxyd ergeben. Da dieses Salz in 100 Theilen 15,5 Theilen Ammoniumoxyd entspricht, so konnten daraus die für verbrannte Mengen Tabak erhaltenen Procente berechnet werden. Das vollständige Auswaschen des Niederschlags mit Alkohol und Trocknen des sauren weinsauren Ammoniaks bei 100° C ist immerhin etwas zeitraubend. Ich habe daher die gewichtsanalytische Bestimmung durch ein Titirverfahren ersetzt. Zu dem Ende bringt man in den Rauchapparat eine gemessene Menge, 10 bis 12 C. C., einer

1) Chemisch-technische Beiträge S. 96.

kalt gesättigten alkoholischen Lösung von Weinsäure. Nach dem Durchleiten einer bestimmten Menge Rauches wird der Niederschlag von saurem weinsaurem Ammoniak auf ein Filtrum gespült, mit Alkohol nachgewaschen und diese Lösung mit Normalnatron titirt. Aus der Differenz im Verbräuche des Normalnatron's vor und nach dem Durchrauchen ergibt sich die Menge des Ammoniaks.

In dieser Weise wurden 10 Sorten Rauchtobak und 10 Sorten verschiedenwerthiger Cigarren untersucht. Als Durchschnittszahl ergab sich für die Tabaksorten ein Ammoniakgehalt im Rauche zu 0,591 %, für die Cigarren zu 0,794 %. Die Erhöhung des Procentgehaltes im letzteren Falle dürfte sich wohl durch den Umstand erklären, dass zur Cigarrenfabrikation stets weit stärkere Tabaksorten gewählt werden. Die einzelnen Versuchszahlen sind bei den Cigarren nahe übereinstimmend, gehen dagegen bei den untersuchten Tabaksorten ziemlich weit auseinander, veranlasst durch die verschiedene Art der Verbrennung. Ob indess der Ammoniakgehalt des Tabakrauches überhaupt zu dem Werthe der Sorten in gewisser Beziehung stehe, — diess mit Sicherheit zu entscheiden, muss weiteren ausgedehnten Versuchen vorbehalten bleiben. Jedenfalls ergibt sich aus diesen Zahlen, dass bei starkem Gewohnheitsrauchen dem Organismus immerhin eine nicht unbedeutende Menge von Ammoniak durch den Rauch zugeführt wird.

Aus den Versuchsergebnissen kann gefolgert werden, dass die Art des Verbrennens auf den Ammoniakgehalt des Rauches nicht ohne Einfluss sei. Dieselbe Tabaksorte durch Thoncyliner und zum Vergleiche durch Glasecyliner geraucht ergab eine Differenz des sauren weinsauren Ammoniaks von 7:9, die Differenz in Cigarrenform und aus verschlossenen Pfeifen gerauchten Tabaks ist noch bedeutender, sie verhält sich wie 3:9. Es erklärt sich hieraus die Thatsache, dass starke türkische Tabaksorten bekanntlich als Cigaretten

sehr wohl geraucht werden können, während bei Verbrennung im verschlossenen Raume die Verbrennungsprodukte zu stark ammoniakalisch auftreten. Diess dürfte wohl damit zusammenhängen, dass bei der einen Art durch allseitigen Luftzutritt die Verbrennung eine weit vollständigere ist, als bei der anderen, welche einer trocknen Destillation näher steht. Diess bestätigt sich besonders durch die angegebene Erfahrung, dass die Verbrennungsprodukte aus porösem Thon weniger ammoniakhaltig sind, als die aus Glasgefässen, welche den seitlichen Luftzutritt gänzlich ausschliessen. —

Dass in den Verbrennungsprodukten der Tabakblätter Schwefelwasserstoff vorhanden — die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs im Tabakrauche habe ich schon früher nachgewiesen ¹⁾ — ergibt sich sehr einfach daraus, dass Tabakblätter in einem Proberohre erhitzt ein darüber gehaltenes Bleipapier alsbald braun färben. Auch die auf gewöhnliche Weise hergestellte Tabakasche — durch Einäschern im offenen Platintiegel — entwickelt mit Salzsäure behandelt nicht selten bemerkbaren Schwefelwasserstoff. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass diese Bildung von Schwefelwasserstoff beim Einäschern auf die Genauigkeit der Schwefelsäurebestimmung in Pflanzentheilen unter Umständen nicht ohne Einfluss bleiben könne. Behandelt man Tabakblätter mit Salpeter-Salzsäure in der Wärme, so löst sich nach und nach das Tabakpulver vollkommen auf. Die Bestimmung der Schwefelsäure in dieser sauren Lösung mittelst Chlorbaryum ergibt stets etwas höhere Resultate für die Schwefelsäurebestimmung, als dieselbe sich in der Asche herausstellt. Von 100 Theilen im Tabak enthaltener Schwefelsäure entziehen sich ungefähr 6 bis 8 % der Fällung durch Chlorbaryum aus der Asche.

1) a. a. O. S. 108.

Wiederholt ist behauptet worden, dass der Werth des Tabaks, d. h. dessen angenehmer Geruch und aromatischer Geschmack von dem Gehalte an Nicotianin abhängig ist, während die Quantität des Nicotin's in den Tabakblättern wie bekannt zur Qualität des Tabaks in keiner, oder sogar in umgekehrter Beziehung steht. Dieser Körper ist vorläufig noch nicht vollständig untersucht,¹⁾ wie es scheint wegen der äusserst geringen Menge seines Vorkommens in den Tabaksblättern. Nach einer angestellten Berechnung würden zur Ausbeute eines Gramms Nicotianin ungefähr 25 Pfund Tabakblätter mit Wasser destillirt werden müssen. Nach Wagner²⁾ ist das Nicotianin möglicherweise mit dem Cumarin ($C_9 H_8 O_2$), einem Stoffe identisch, der in den Tonkabohnen (*Dipterix odorata*), im Waldmeister (*Asperula odorata*), im Melilotus *officinalis* und *Anthoxanthum odoratum*, sowie in den Fahamblättern (*Angraecum fragrans*) und in den Blättern von *Liastris odoratissima* (aus der Familie der Asteraceen) sich findet. Daher vielleicht auch instinktmässig die Anwendung der Tonkabohnen zum Aromatisiren des Tabaks und die des Melilotus zum Beimengen des Rauchtobaks, wie es in Ungarn häufig geschieht. Vielleicht hat die in der neueren Zeit ausserordentlich in Aufnahme gekommene, aber sorgfältigst geheim gehaltene Anwendung der aus Harn bereiteten Benzoësäure bei der Tabakfabrikation den Zweck, ein Surrogat für den geringen Nicotianingehalt der schlechteren Tabaksorten abzugeben.

Um die Gegenwart von Nicotianin in Tabakblättern nachzuweisen, habe ich feinzzertheilte Blätter mit dem zehnfachen warmen destillirten Wasser übergossen und nach einigen Stunden Digestion aus einer Retorte destillirt. Es geht ein Destillat über, wenig gelblich gefärbt, von ange-

1) Magaz. für Pharmacie, 24, S. 138.

2) Handbuch der chem. Technologie S. 171.

nehmen Geruch und bitterlich aromatischem Geschmack, auf dessen Oberfläche sich durchsichtige schuppenartige Blätter abscheiden. Eine starke Abkühlung der Vorlage von Beginn der Destillation an schien mir nothwendig, indem bei der leichten Verflüchtigung der Blättchen in mässiger Wärme eine Verringerung der Quantität eintreten könnte. Die überdestillirte Flüssigkeit selbst reagirt schwach alkalisch, bringt man aber geröthetes Lakmuspapier freihängend unter Korkverschluss über die Flüssigkeit, so tritt alsbald Blaufärbung ein. Ohne einer späteren Mittheilung über diesen Gegenstand vorgreifen zu wollen, mag nur vorläufig erwähnt werden, dass bei verschiedenen Tabaksorten die Menge der durch Destillation mit Wasser abgetrennten Blättchen sich sehr verschieden ergeben hat. Während anerkannt werthvolle Sorten krystallinische Abscheidung in deutlicher Menge zeigten, ergaben die schlechteren Sorten, sogenannter Kneller, fast keine bemerkbare Abscheidung. Wenn hiernach der Werth des Tabaks in der That mit dem Gehalte an Nicotianin in gewissem Zusammenhange zu stehen scheint, so dürfte es genügen ungefähr 100 g der zu untersuchenden Blätter mit Wasser zu destilliren, um aus der Menge des ausgeschiedenen Tabakcampher's einen Anhaltspunkt für Werthbeurtheilung zu gewinnen. Indess ist die allgemein angenommene Bedeutung des Nicotianin's für das Aroma des Tabaks durch die neueren Beobachtungen Le Bon's (*Journ. de Thérap.*), die ich wiederholt zu bestätigen Gelegenheit hatte, etwas verringert worden. Leitet man nämlich Tabakrauch mittelst eines Aspirators durch Schwefelsäure, so wird selbstverständlich Nicotin, Nicotianin und Ammoniak von der Säure vollständig absorbirt. Dieser durch Schwefelsäure geleitete Tabakrauch hat aber ungeachtet der Abgabe der genannten flüchtigen Substanzen auch jetzt noch einen sehr angenehmen Geruch, welcher sich vorgeschlagenem Wasser beim

Durchleiten zutheilt und demselben in verschlossenen Gefässen aufbewahrt lange Zeit erhalten bleibt. Es kömmt hier demnach ausser dem Nicotianin noch eine andere flüchtige, von Säuren nicht absorbirbare aromatische Substanz in Betracht, welche bei feineren Tabaksorten in grösserer Menge, als in geringeren, auftreten soll. Jedenfalls verdient diese Angabe weitere experimentelle Berücksichtigung.

Endlich sehe ich mich noch an dieser Stelle zu einigen Bemerkungen veranlasst über den von mir im Jahre 1860 zuerst im Tabakrauch nachgewiesenen Cyangehalt.¹⁾ Derselbe ist bald nach Veröffentlichung meiner Arbeit mitunter in Zweifel gezogen worden. Eine Erwiderung hierauf hielt ich nicht für nöthig, da ich ganz sicher war, dass ein jeder Chemiker, der sich nach meinen Angaben mit dem Gegenstande beschäftigen würde, sich in der Folge von der Richtigkeit der Thatsache überzeugen müsse. Gegenwärtig scheint der Cyangehalt des Tabakrauches allgemein und allenthalben anerkannt zu sein. Le Bon (a. a. O.) gibt an, dass 100 g des gewöhnlichen Tabaks 3 bis 4 mg, türkischer Tabak dagegen 7 bis 8 mg Blausäure enthalte. Die hier gefundenen Quantitäten stimmen mit meinen früheren Resultaten nicht ganz überein, welche höhere Zahlen zeigten. Ich habe bei meiner früheren Arbeit auf die ungefähre quantitative Bestimmung des Cyan's keinen besonderen Werth gelegt, da es mir vorläufig von hinreichendem Interesse schien, in den Verbrennungsprodukten des Tabaks, — eines Genussmittels des täglichen Lebens — auf das Entschiedenste Cyan nachgewiesen zu haben. Ausserdem hatte ich mir vorbehalten, auf die quantitative Bestimmung des Cyan's im Tabakrauche in der Folge ausführlicher zurückzukommen. Meine später wieder aufgenommenen Versuche

1) Chem.-techn. Beiträge S. 109.

haben in den meisten Tabaksorten 7 bis 9 mg Cyan pro 100 g Tabak ergeben, nur in einer Sorte, welche zufällig Jahre lang in unbedeckter Aufbewahrung abgelagert war, erschien die Menge sehr wesentlich vermindert. Auch die Art des Rauchens der Tabakblätter, überhaupt die Art der Verbrennung, scheint wie ich schon (a. a. O.) gezeigt habe, auf die Bildung der Blausäure im Tabakrauche nicht ohne Einfluss zu sein. Hiernach dürfte es wohl schwierig sein eine quantitative Angabe des Cyangehaltes im Tabakrauche von allgemeiner Gültigkeit festzustellen. Das Vorkommen des Cyans im Tabakrauche ist übrigens a priori gerade nicht auffallend, da dasselbe ja, wie man weiss, unter den Destillationsprodukten von Steinkohlen und Torf in sehr reichem Maasse vorkömmt, ja sogar die Darstellung der Blausäure aus Steinkohlen in Frankreich patentirt ist. „Aus 100 kg Gaskalk können 15 g Berlinerblau erhalten werden“ nach einer Mittheilung Krafft's (Dingler's polytechn. Journal B. 135 S. 393).

Wenn es sich um den Nachweis des Cyan's im Tabakrauche handelt, ist dessen Abscheidung in Form von Berlinerblau, wie ich diess schon früher angegeben, die einfachste und sicherste Methode. Zu dem Ende leitet man mittelst eines Aspirators Tabakrauch durch eine concentrirte Lösung von kaustischem Kali im langsamen Strome hindurch. Zum einzelnen Versuche scheint es geeignet mindestens 30 g zu verwenden. Die Lösung färbt sich dadurch meistens schwach braun, und muss, wenn beim Verdünnen mit Wasser eine Trübung entsteht, filtrirt werden. Hierauf versetzt man die Lösung mit schwefelsaurem Eisenoxyd-Oxydul und erwärmt. Dabei findet eine starke Kohlensäureentwicklung statt. Nach Behandlung des erhaltenen Niederschlages mit überschüssiger Salzsäure löst sich das gefällte Eisenoxyd-Oxydul unter Zurücklassung von Berlinerblau. Ist das durch Auswaschen mit Wasser

und Alkohol erhaltene Berlinerblau durch die brenzlichen Bestandtheile des Tabakrauches noch schmutzig grün gefärbt, so muss es durch Schütteln mit Aether und Alkohol von dieser Verunreinigung befreit werden, worauf es in seiner charakteristischen tief dunkelblauen Färbung auf dem Filtrum zurückbleibt. Auf Vernachlässigung dieser Manipulation beruhen wohl mitunter die Misserfolge in dem Nachweise des Cyan's im Tabakrauche. Am schönsten wird das Berlinerblau durch Regeneration erhalten, wenn man das auf dem Filtrum befindliche möglichst vollständig ausgewaschene Berlinerblau mit verdünnter Kalilauge zersetzt und in die vom Eisenoxyde abfiltrirte Lösung ein Eisenoxyd-Oxydulsalz bringt, wodurch es nach der Behandlung mit Salzsäure von fremden Beimengungen befreit sehr rein zurückbleibt.
