

Übergänge vollziehen, auf die man bei den sicher nicht weniger labilen natürlichen Polysacchariden der Stärkegruppe gefaßt sein muß.

Zum Schluß wollen wir nur noch eine derartige Umwandlung heranziehen, die soeben zu neuen schön kristallisierten Vertretern der Polyamylosen geführt hat. Es genügt, Tetraamylose in Formamid in der Kälte aufzulösen, um eine Umwandlung in zwei neue Stoffe zu erreichen, die wir als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylosan bezeichnet und wieder als Zugehörige der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Reihe charakterisiert haben<sup>32)</sup>. Das  $\alpha$ -Amylosan entsteht in 80%iger Ausbeute, das  $\beta$ -Amylosan zu 20%, aber das letztere wird in quantitativer Umwandlung gebildet, wenn man  $\beta$ -Hexaamylose in Formamid auflöst. Das  $\alpha$ -Amylosan erscheint in Wasser entsprechend dem Molekülmfang eines Hexose-Anhydrids, das  $\beta$ -Amylosan wie ein Disaccharidanhydrid gelöst, aber durch Eisessig werden die

Acetate beider Präparate bis zur C<sub>6</sub>-Stufe dispergiert. Hier zeigt sich also wieder das von uns geschilderte Phänomen der Aufteilung.

Wir schließen unsere Betrachtung mit der Schilderung eines ganz eigenartigen Phänomens. Werden nämlich die beiden Amylosane in Wasser gelöst, längere Zeit erhitzt, so vermindern sie ihr spezifisches Drehungsvermögen und gehen in neue kristallisierte Körper über, die nun aber in Wasser eine ausgesprochene Neigung zur Ballung zeigen, so daß ihr Verteilungszustand nach und nach dem kolloiddispersen zustrebt<sup>32)</sup>. Sie sind dann im Prinzip von natürlichen komplexen Polysacchariden nicht mehr zu unterscheiden. In der Körperklasse der Polyamylosen eröffnen sich demnach verschiedene gewiß grundsätzlich wichtige Perspektiven für das Verständnis des Verhaltens der komplexen Polysaccharide. [A. 94.]

<sup>32)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2628 [1930]; 64, im Druck.

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Mikrotitrimetrische Bestimmung des Nicotins im Tabakrauch.

Von LADISLAUS BARTA und ERNST TOOLE, Griechenland.

Medizinisch-chemisches Institut der Universität Debrecen (Ungarn). Direktor: Prof. J. Bodnár.

(Eingeg. 27. Mai 1931.)

Die giftige Wirkung des Rauchens kann man nach unseren bisherigen Kenntnissen in erster Reihe auf den Nicotingehalt des Tabakrauches zurückführen. Zur Bestimmung des Nicotins im Tabakrauch wurde neuerdings von Pfyl und Schmitt<sup>1)</sup> eine Methode ausgearbeitet, die darin besteht, daß der Rauch des im durchgesaugten Luftstrom brennenden Tabaks durch verdünnte Schwefelsäure bzw. Salzsäure geleitet wird, das aus dem Rauch durch die Säure gebundene Nicotin mit Pikrinsäure ausgefällt und der abfiltrierte Niederschlag bei Gegenwart von Toluol mit  $\frac{1}{10}$  NaOH (Phenolphthalein) titriert wird. Mit diesem Verfahren haben Heiduschka und Muth<sup>2)</sup> zahlreiche Bestimmungen durchgeführt, und sie fanden dasselbe recht brauchbar. Nach Koperina<sup>3)</sup> fällt Pikrinsäure aus der Lösung des Tabakrauches nicht nur das Nicotin, sondern auch unbekannte, mit Wasserdampf nicht flüchtige Basen (nach ihrer Meinung Purinbasen), so daß man den Nicotingehalt des Tabakrauches nach Pfyl und Schmitt höher findet, als es dem tatsächlichen Werte entspricht. Aus diesem Grunde bestimmt Koperina das aus der Rauchlösung als Dipikrat gefällte Nicotin nicht direkt, sondern erst nach Destillation desselben mit Magnesiumoxyd und anschließender Fällung mit Pikrinsäure. Außerdem hat die genannte Autorin in einigen Fällen die Erfahrung gemacht, daß der Nicotingehalt der Rauchlösung unmittelbar bestimmt einen niedrigeren Wert gibt, als er im Destillat der Rauchlösung gefunden wird; dieses weist darauf hin, daß es in der Rauchlösung Stoffe gibt, welche die Fällung des Nicotindipikrats verhindern können. Nach den Ergebnissen noch nicht publizierter Untersuchungen von L. Nagy und L. Barta hat die Pfyl-Schmittsche Methode noch andere Fehlerquellen, z. B. findet bei der Ausschüttelung der Rauchlösung mit Chloroform ein Nicotinverlust statt. Als ein besonderer Umstand kommt noch hinzu, daß das Pfyl-Schmittsche Verfahren sehr langwierig ist, insbesondere für

Zigaretten (mindestens 8—10 Zigaretten müssen verrauchert werden).

Aus den erwähnten Tatsachen erschien es besonders begründet, eine von Fehlern freie Methode auszuarbeiten, um das Nicotin im Rauch von 1 bis 2 Zigaretten zu bestimmen. Nach längeren Untersuchungen gelang es uns, folgende Mikromethode auszuarbeiten, welche alle gestellten Forderungen befriedigend erfüllt.

Abb. 1 gibt den einfachen Apparat<sup>3a)</sup> wieder, durch welchen der Tabakrauch durchgesaugt wird, wobei sämtliches Nicotin in ihm zurückbleibt. Das Rohr, welches zur Absorption des Nicotins dient, ist mit Glaswolle gefüllt, die mit 5%iger Schwefelsäure durchtränkt ist; das eine Ende desselben hängt mit einem rechtwinklig ge-

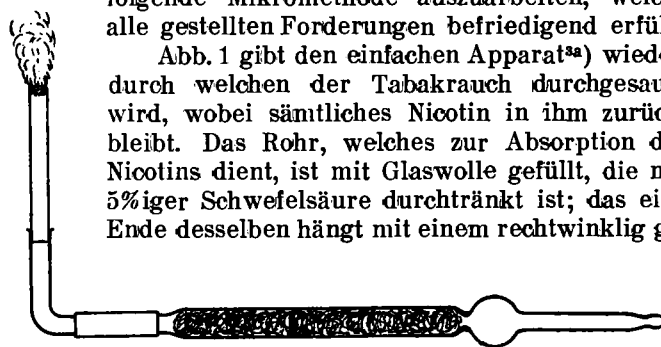


Abb. 1.

bogenen und oben sich konisch verbreiternden Glasrohr zusammen, in welchem man die Zigarette befestigt, das andere Ende wird mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Die Frage, in welcher Weise die Zigaretten verrauchert werden sollen<sup>4)</sup> (schnell, langsam, kontinuierlich oder mit Unterbrechungen, wie beim gewöhnlichen Rauchen), interessierte uns vorerst nicht, aber wichtiger schien es uns, zu prüfen, ob durch diesen Apparat das Rauchnicotin quantitativ absorbiert wird. Wir können nun an Hand unserer Versuche bestätigen, daß, wenn die Stopfung des Rohres mit Glaswolle dicht genug ist und die Rauchgeschwindigkeit sich in den üblichen Grenzen bewegt (3 bis 9 Minuten für eine Zigarette), das Rauchnicotin durch diese Vorlage quantitativ zurückgehalten wird (es darf auf keinen Fall beim Verrauchen der Zigaretten Rauch in der Kugel des Apparates sichtbar werden). Nach Beendigung des Verrauchens wird das Glasrohr zuerst mit etwa 7 cm<sup>3</sup> heißem Alkohol und dann mit ebensoviel heißem Wasser in kleinen Portionen

<sup>1)</sup> B. Pfyl u. O. Schmitt, Ztschr. Unters. Lebensmittel 54, 60 [1927].

<sup>2)</sup> A. Heiduschka u. F. Muth, Pharmaz. Zentralhalle 69, 305 [1928]; 70, 517 [1929].

<sup>3)</sup> A. W. Koperina, Biochem. Ztschr. 219, 258 [1930].

<sup>3a)</sup> Ein Drittel natürlicher Größe.

<sup>4)</sup> A. Heiduschka u. F. Muth, l. c., K. Brauer, Pharmaz. Zentralhalle 71, 209 [1930].

in ein Reagensglas — welches in einer Saugflasche steht (Abb. 2) — hineingespült, wobei die Flüssigkeit jeweils gut abgesaugt wird. Man löst nun etwa 2 g NaCl

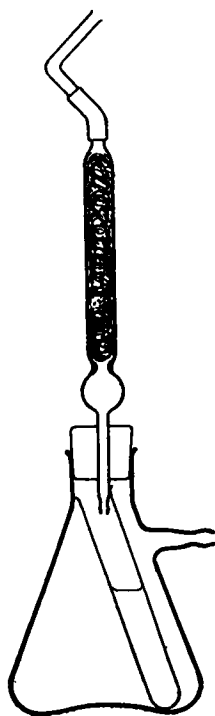


Abb. 2.

(bis zur Sättigung) in der im Reagensglas befindlichen Flüssigkeit auf, spült in den Parnas-Wagnerschen<sup>5)</sup> Apparat hinein, wäscht mit gesättigter NaCl-Lösung nach, destilliert zuerst aus saurer Lösung den Alkohol mit Wasserdampf über (30 cm<sup>3</sup> Destillat insgesamt), macht dann mit einigen Kubikzentimetern n-Natronlauge schwach alkalisch und destilliert im Wasserdampfstrom das Nicotin (neben anderen Basen) in vorgelegte 10 cm<sup>3</sup> n/100 HCl, welche sich in einem 150-cm<sup>3</sup>-Erlenmeyerkolben befinden, bis insgesamt 60 bis 80 cm<sup>3</sup> Destillat übergegangen sind. Zu dem neutralisierten Destillat (Methylrot) gibt man 20 cm<sup>3</sup> kaltgesättigte (etwa 1,2%) Pikrinsäurelösung und läßt zwei Stunden lang an einem kühlen Orte (Eisschrank) stehen. Das ausgefallene Nicotindipikrat filtriert man durch ein Filtrierpapier von 7 cm Durchmesser ab (Schleicher-Schüll Nr. 586) und wäscht Erlenmeyerkolben und Filter mit 4×5 cm<sup>3</sup> 0,5% iger Pikrinsäurelösung aus (die auf der Kolbenwand haftenden Kristalle braucht man nicht restlos auf das Filter zu übertragen). Man durchsticht nun das Filtrierpapier mit einem dünnen Glasstab, spült mit 10–12 cm<sup>3</sup> kaltgesättigter NaCl-Lösung das Nicotindipikrat in denselben Erlenmeyerkolben hinein, wäscht das Filtrierpapier mit 2 cm<sup>3</sup> n-Natronlauge und weiter mit einigen Kubikzentimetern NaCl-Lösung aus, überführt den Inhalt des Erlenmeyers in den Parnas-Wagnerschen Apparat und destilliert mit Wasserdampf in einen 150-cm<sup>3</sup>-Erlenmeyerkolben hinein, welcher 10 cm<sup>3</sup> Wasser enthält, bis insgesamt 60 bis 80 cm<sup>3</sup> Destillat übergegangen sind. Man titriert schließlich unter Zugabe eines Tropfens Methylrot (gesättigte alkoholische Lösung) das Nicotin mit n/100 HCl.

Zur Kontrolle der beschriebenen Mikromethode haben wir die folgenden Versuche angestellt.

1. Reine Nicotinlösungen mit genau bekannten Nicotinmengen (sie enthielten ungefähr gleich viel Nicotin, wie im Rauch von 1 bzw. 2 Zigaretten vorhanden ist) wurden auf 60 bis 80 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und das Nicotin auf

<sup>5)</sup> F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, S. 123, Berlin 1930.

die oben geschilderte Weise bestimmt<sup>6)</sup>. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt, welche erkennen läßt, daß es auf diese Weise gelingt, kleine Nicotinmengen mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen.

Tabelle 1.  
Nicotinbestimmungen in reinen Nicotinlösungen.

Angewendet		Gefunden		Differenz
Verbrauchte n/100-HCl cm <sup>3</sup>	Nicotin mg	Verbrauchte n/100-HCl cm <sup>3</sup>	Nicotin mg	Nicotin mg
1,70	2,75	1,74	2,81	+ 0,06
2,10	3,40	2,05	3,32	– 0,08
6,95	11,26	7,10	11,50	+ 0,24
10,70	17,33	10,70	17,33	0
14,15	22,92	14,25	23,08	+ 0,16

2. Zu je 20 cm<sup>3</sup> nicotinfreier<sup>7)</sup> Rauchlösung wurden genau bekannte Mengen Nicotin zugesetzt und nach dem oben erwähnten Verfahren das Nicotin bestimmt. Aus der Tabelle 2 ist zu ersehen, daß das Nicotin auf diese Weise mit ausreichender Genauigkeit wiedergefunden wird, wobei die anderen in der Tabakrauchlösung vorhandenen Stoffe keine nennenswerten Störungen verursachen.

Tabelle 2.  
Nicotinbestimmungen in Tabakrauchlösungen.

Angewendet		Gefunden		Differenz
Verbrauchte n/100-HCl cm <sup>3</sup>	Nicotin mg	Verbrauchte n/100-HCl cm <sup>3</sup>	Nicotin mg	Nicotin mg
4,10	6,64	4,05	6,56	– 0,08
6,05	9,80	5,90	9,56	– 0,24
7,95	12,88	7,95	12,88	0
10,00	16,20	9,95	16,12	– 0,08

#### Zusammenfassung.

Die angegebene Mikromethode gestattet, im Rauch von 0,5 bis 1 g Tabak das Nicotin einfach, schnell und genau zu bestimmen. Der Tabakrauch wird durch mit verdünnter Schwefelsäure getränkte Glaswolle gesaugt, nach dem Auswaschen derselben wird die Waschflüssigkeit alkalisch gemacht und im Wasserdampfstrom destilliert, im Destillat das Nicotin mittels Pikrinsäure gefällt, das Nicotindipikrat mit Lauge im Wasserdampfstrom erneut destilliert und das übergegangene Nicotin mit n/100 HCl titriert. [A. 70.]

<sup>6)</sup> Weniger als 4 mg Nicotin fallen aus Lösungen von über 60 cm<sup>3</sup> unter den angegebenen Bedingungen nicht mehr quantitativ aus.

<sup>7)</sup> Die nicotinfreie Rauchlösung wurde auf folgende Weise gewonnen: der Rauch von 10 Zigaretten wurde in einer Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure aufgefangen, nach dem Alkalischemachen das Nicotin im Wasserdampfstrom abdestilliert, die zurückbleibende Flüssigkeit auf 200 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und diese braune nicotinfreie Lösung zu den Versuchen benutzt.

## Kritische Bemerkungen zur Kieselsäure in Mineralwasseranalysen.

Von Dr. phil., Dr.-Ing. e. h. FRANZ HUNDESHAGEN und Dr. phil. F. W. SIEBER, Stuttgart.  
(Vorgetragen von F. W. Sieber auf der 39. Generalversammlung des Allgemeinen Deutschen Bäderverbandes vom 26. bis 28. September in Badenweiler.)

(Eingeg. 10. Juni 1931.)

Das erhöhte Interesse, welches gegenwärtig die Frage nach der therapeutischen Bedeutung der Kieselsäure in den Mineralwässern beansprucht, läßt es — besonders im Hinblick auf die von der Fachwelt mit großem Interesse erwartete Neuherausgabe des Deutschen Bäderbuches — gerechtfertigt erscheinen, den in Mineralwasseranalysen enthaltenen Angaben über Kieselsäure vom analytischen Standpunkt kritisch etwas näherzutreten.

Die unmittelbare Veranlassung dazu ist für uns die mehrfach gemachte Feststellung, daß in Mineralbrunnenprospekten auffallend hohe Kieselsäuregehalte aufgeführt und als kräftiges Werbemittel benutzt werden, Kieselsäuregehalte, die sich bei der Nachprüfung von sachgemäß entnommenen Originalproben als irrtümlich herausstellten und, um sie mit der Wirklichkeit in Einklang zu bringen, ganz bedeutend herabgesetzt werden müßten.