

Über den Nicotin- und Ammoniakgehalt des Zigarettentabakrauches.

Von LADISLAUS BARTA und ERNST TOOLE, Griechenland.

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

(Eingeg. 2. Mai 1932.)

Melsens¹⁾ wies zum erstenmal im Tabakrauch Nicotin nach; es gelang ihm, aus dem Rauch von 4,5 kg Tabak 30 g Nicotin abzuscheiden.

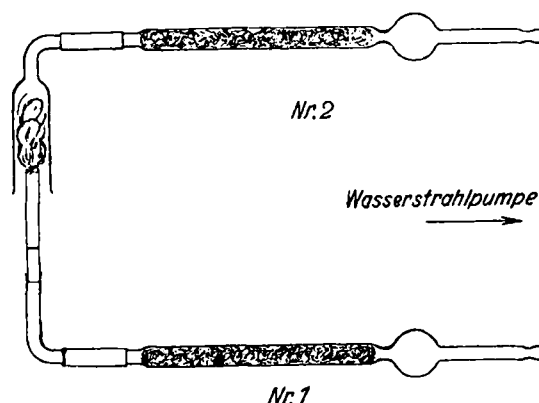
Kissling²⁾ fand, daß 52, 70,2 und 84,2% des Nicotins des verglimmten Tabaks (Zigarre) in den durchgesaugten Rauch übergehen, der Rest soll sich nach seiner Meinung zersetzen. Löwenthal³⁾ gewann 41 bis 56, Thoms⁴⁾ 75 und Theodorovits⁵⁾ 24 bis 31% des Nicotins des verglimmten Tabaks im Rauch zurück. Habermann und Ehrenfeld⁶⁾ fanden im Tabakrauch viel weniger Nicotin (bei gewöhnlichen Zigarren 17 bis 33%, bei feineren Zigarren 6,7 bis 7,8%). Nach Pontag⁷⁾ sind 70 bis 72% des Nicotins der verglimmten Zigaretten im Rauch vorhanden.

Beim Rauchen entstehen zweierlei Arten Rauch: 1. der von der Spitze der glimmenden Zigarette oder Zigarre unmittelbar in die Luft aufsteigende Rauch (Außenrauch^{8a)}); 2. der durch die Zigarre oder Zigarette gesaugte Rauch (Innenrauch^{8b)}). Die Untersuchungen der obenerwähnten Forscher beziehen sich nur auf den Innenrauch, sie können also keine genaue Erklärung darüber geben, wieviel Nicotin beim Glimmen des Tabaks verbrennt oder sich zersetzt. Lehmann⁹⁾ führte die erste exakte Nicotinbestimmung sowohl im Innen- wie im Außenrauch durch und stellte fest, daß bei Zigaretten 80,2 bis 98,7% und bei Zigarren 92 bis 97% des Nicotins in den Rauch übergehen, d. h. jene Menge ist bloß ein Bruchteil des in Zigaretten vorhandenen Nicotins, welche beim Rauchen verbrennt oder sich zersetzt. Winterstein und Aronson¹⁰⁾ fanden auch, daß die Menge des verbrannten Nicotins (sie bestimmten das Nicotin mit der physiologischen Methode von Fühner) sowohl bei Zigarren als auch bei Zigaretten nur etwa 10% des Gesamtnicotins des Tabaks beträgt. Dieses fast quantitative Übergehen des Nicotins des verglimmten Tabaks in den Rauch ist durchaus verständlich, wenn wir in Betracht ziehen, daß beim Verglimmen des Tabaks die durchgesaugte, infolge Passierens der Glühzone warme, ammoniak- und wasserdampfhaltige Luft das Nicotin des Tabaks aus seinen Salzen in Freiheit setzt und mit sich reißt. Außerdem scheint das Nicotin auch höhere Temperatur¹¹⁾, wenn sie nur kurze Zeit einwirkt, zu vertragen, denn nach Untersuchungen von Cahours und Étard¹²⁾ verlassen die durch ein

rotglühendes Rohr geführten Nicotindämpfe größtenteils unverändert das Rohr; es ist deshalb verständlich, daß Nicotin trotz des Passierens der Glühzone in den Außenrauch gelangen kann.

Lehmanns Untersuchungen nachprüfend, fanden wir in der Literatur über die Zersetzung des Nicotins beim Verbrennen des Tabaks Daten, welche seiner obigen Feststellung widersprechen. Nach Tóth und Krampera¹³⁾ zersetzen sich beim Verglimmen des Tabaks 62% des Nicotins. Kissling¹⁴⁾ schreibt 1923, daß sich beim Rauchen 25 bis 35% des Nicotins zersetzen. Jüngstens gewannen Gawrilow und Koperina¹⁵⁾ in der Gesamtrauchmenge 60% des Nicotins des verglimmten Tabaks (der Tabak wurde in einer Glasrotorte im Luftstrom verglimmt) zurück. Dabei ist die allgemeine Meinung verbreitet, daß beim Rauchen ein bedeutender Teil des Nicotins verbrennt. Es erweist sich deshalb als notwendig, Lehmanns Feststellung über den Nicotingehalt des Tabakrauches einer Kontrolluntersuchung zu unterwerfen. Die Untersuchungen haben wir mit der Bestimmung des Ammoniakgehalts des Tabakrauches verbunden, weil die diesbezüglichen Meinungen auch verschieden sind.

Nach Habermann und Ehrenfeld¹⁶⁾ ist der Ammoniakgehalt des Zigarettenrauches sehr verschieden (0 bis 0,72%); sie fanden unter den untersuchten 20 Zigarrenrauch in 14 eine Ammoniakmenge, welche sich nur in hundertstel bzw. tausendstel Prozent ausdrücken läßt. Demgegenüber wies Lehmann¹⁷⁾ in jedem Falle eine bedeutende Ammoniakmenge in dem Gesamtrauche nach, bei Zigaretten 0,71 bis 1,07, bei Zigarren 1,64 bis 2,29%. Lehmann findet im Tabakrauch viel mehr Ammoniak als im verglimmten Tabak selbst (der Ammoniak entsteht beim Verbrennen aus dem Eiweiß und aus den Amidverbindungen des Tabaks) und führt die scharfe, beißende Wirkung des Tabakrauches auf den Ammoniakgehalt zurück. Tóth und Krampera¹⁸⁾ fanden im Zigarrenrauch (Innenrauch) 0,37 bis 0,57% Ammoniak.



Zur Bestimmung des Nicotin- und Ammoniakgehalts des Zigarettentabakrauches haben wir jene Vorrichtung gebraucht, welche wir in unserer Mitteilung: „Die mikro-

¹³⁾ J. Tóth u. J. Krampera, Kisértügyi Közlemények (ungarisch) 13, 617 [1910].

¹⁴⁾ E. Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmeth., Abt. IV, Teil 8, S. 1289 [1923].

¹⁵⁾ N. I. Gawrilow u. A. W. Koperina, Biochem. Ztschr. 231, 25 [1931].

¹⁶⁾ I. Habermann u. R. Ehrenfeld, l. c.

¹⁷⁾ K. B. Lehmann, l. c.

¹⁸⁾ J. Tóth u. J. Krampera, l. c.

¹⁾ R. Kissling, Handbuch der Tabakkunde des Tabakbaues und der Tabakfabrikation, S. 428. Berlin 1925.

²⁾ R. Kissling, ebenda S. 430.

³⁾ K. B. Lehmann, Arch. Hygiene 68, 321 [1908].

⁴⁾ H. Thoms, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 10, Heft 2 [1906].

⁵⁾ S. Theodorovits, Magyar Dohányujság (ungarisch), Nr. 19 [1905].

⁶⁾ I. Habermann u. R. Ehrenfeld, Ztschr. physiol. Chem. 56, 363 [1908]. I. Habermann, ebenda 33, 55 [1901]; 40, 148 [1903/04].

⁷⁾ Pontag, Ztschr. Unters. Lebensmittel 6, 677 [1903].

^{8a, 8b)} Lehmann, l. c., bezeichnet den Außenrauch als „Nebenstrom“ und den Innenrauch als „Hauptstrom“. Die von uns verwendeten Bezeichnungen (Außen- und Innenrauch) glauben wir geeigneter zur Unterscheidung der zwei Arten von Tabakrauch.

⁹⁾ K. B. Lehmann, l. c.

¹⁰⁾ A. Winterstein u. E. Aronson, Arch. Hygiene 108, 530 [1928].

¹¹⁾ Die Temperatur der Glühzone beträgt nach K. B. Lehmann ungefähr 480°, 1 mm davon entfernt nur noch 100°.

¹²⁾ A. Cahours u. A. Étard, Chem. Ztrbl. 1880, I, 805.

titrimetrische Bestimmung des Nicotins im Tabakrauch¹⁹⁾ schon beschrieben haben. Da wir im vorliegenden Falle nicht nur den Innen-, sondern auch den Außenrauch untersuchten, haben wir zwei mit schwefelsaurer Glaswolle gefüllte Absorptionsröhren gebraucht in der Zusammenstellung, wie sie die Abbildung zeigt.

Nach dem Anschluß der beiden Absorptionsröhren an die Wasserstrahlpumpe wurde durch langsames Saugen in Nr. 1 der Innenrauch und durch schnelleres in Nr. 2 der Außenrauch absorbiert, wobei auf gleichmäßiges Verglimmen der Zigarette geachtet wurde. Die Zigaretten ließen wir bei jedem Versuch in einem Zuge ohne Unterbrechungen verglimmen unter Einhalten der in der Tabelle angegebenen Glimmdauer. Der Außenrauch, der sich in dem mit dem 2. Absorptionsrohr verbundenen Zylinderrohr anhäuft, kann ohne Verlust leicht eingesaugt werden, nur muß darauf geachtet werden, daß die glimmende Spitze der in den Trichter reichenden Zigarette mit dem Vorrücken des Glimmens nicht aus

(also viel mehr als der Tabakrauch in vorliegendem Falle enthalten kann), waren beim Zurücktitrieren 19,55 cm³ $\frac{n}{10}$ NaOH nötig zur Erreichung des Neutralpunktes; es verbraucht also das Pyridin, auf diese Weise (mit Methylrot) titriert, so wenig Säure, daß dieser Säureverbrauch bei der Bestimmung der Gesamtbasen bzw. des Ammoniaks nicht in Rechnung gezogen zu werden braucht. Das aus der Differenz der beiden Titrationen berechnete Ammoniak stimmte immer mit dem durch die Formel titration direkt bestimmten gut überein²⁰⁾.

Zur Bestimmung des Gesamtbasen-, des Nicotin- bzw. Ammoniakgehalts der bei unseren Versuchen gebrauchten Zigarettentabake wurde 0,5 g lufttrockener Tabak mit 8 bis 10 cm³ gesättigter Kochsalzlösung zerrieben, eine Messerspitze MgO hinzugegeben, gut durchgemischt, aus der Mischung 60 bis 80 cm³ mit Wasserdampf in $\frac{n}{50}$ HCl überdestilliert und weiterhin so verfahren wie beim Tabakrauch.

Die Resultate der Bestimmungen (wobei Nicotin- und Ammoniakgehalt des Rauches auf das Gewicht des verglimmten Tabaks berechnet sind) sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Nr.	Versuchs- zigarettentabak	Glimm- dauer Minuten	Nicotin %	Aus dem Ni- cotin des Ta- baks ging in d. Rauch über %	Verteilung des Nicotins im Rauch %	Ammoniak %	Verteilung des Ammoniaks im Rauch %
1	Király { Im Tabak Im Innenrauch Im Außenrauch	5	1,04 0,95 0,13 } 1,08	100	87,4 12,6	0,23 0,17 0,94 } 1,11	15,3 84,7
2	Ungarische Zigarette { Im Tabak Im Innenrauch Im Außenrauch	5	1,34 0,98 0,17 } 1,15	86,5	85,2 14,8	0,88 0,46 1,22 } 1,68	27,4 72,6
3	Ungarische Zigarette { Im Tabak Im Innenrauch Im Außenrauch	7	1,26 0,83 0,35 } 1,18	93,7	70,3 29,7	0,82 0,41 1,07 } 1,48	27,7 72,3
4	Király { Im Tabak Im Innenrauch Im Außenrauch	9	1,29 0,57 0,59 } 1,16	90,0	49,6 50,4	0,24 0,09 1,19 } 1,28	7,0 93,0
5	Feinst. Her- zegoviner { Im Tabak Im Innenrauch Im Außenrauch	9	1,99 0,92 1,02 } 1,94	97,5	47,4 52,6	0,21 0,12 0,96 } 1,08	11,1 88,9

dem Trichter herauskommt, was durch entsprechende Stellung des 2. Absorptionsrohres leicht erreichbar ist.

Zu den Untersuchungen haben wir mit Pfeifenspitze versehene Zigaretten (zu jedem Versuch 2 Zigaretten) gebraucht und den in denselben enthaltenen Tabak, dessen Gewicht genau bekannt war, vollständig verglimmt. Jede Absorptionsröhre wurde nach dem Verglimmen der Zigaretten auf die bei der mikrotitrimetrischen Bestimmung des Nicotins bekanntgegebene Weise behandelt. Nach Abdestillieren des Alkohols wurden in 20 cm³ Salzsäurelösung (es wurde beim Innenrauch $\frac{n}{50}$, beim Außenrauch $\frac{n}{10}$ HCl gebraucht) 60 bis 80 cm³ der mit $\frac{n}{10}$ NaOH-Lösung schwach alkalisierten Rauchlösung mit Wasserdampf überdestilliert und der Überschuß der HCl in Gegenwart von Methylrot als Indikator mit $\frac{n}{50}$ bzw. $\frac{n}{10}$ NaOH zurücktitriert; dadurch wurde der Säureverbrauch der im Tabakrauch vorhandenen flüchtigen Gesamtbasen (in $\frac{n}{100}$ HCl cm³ ausgedrückt) ermittelt. Darauf wurde das Nicotin in der die Gesamtbasen enthaltenden Lösung auf die in unserer erwähnten Mitteilung beschriebene Weise mit $\frac{n}{100}$ HCl titriert (1 cm³ $\frac{n}{100}$ HCl = 1,62 mg Nicotin). Die Substraktion der zweiten Titration von der ersten ergab die Menge des im Tabakrauch vorhandenen Ammoniaks (1 cm³ $\frac{n}{100}$ HCl = 0,17 mg NH₃). Der Tabakrauch enthält außer Nicotin und Ammoniak auch eine bedeutende Menge Pyridin; nach Lehmanns Untersuchung beträgt die Menge desselben $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{4}$ des Nicotins. Wenn wir bei der Bestimmung der Gesamtbasen des Rauches die Titration mit Methylrot-Indikator durchführen, stört das Pyridin nicht wesentlich. Wenn z. B. zu 20 cm³ $\frac{n}{10}$ HCl 20 mg Pyridin (= 2.53 cm³ $\frac{n}{10}$ HCl) hinzugegeben wurden

Laut unseren in der Tabelle mitgeteilten Daten geht fast die ganze Menge (86,5 bis 100, im Mittelwerte 93,5%) des Nicotins der Zigaretten in den Rauch über, welcher Umstand die Richtigkeit der Lehmannschen Feststellung beweist. Sonach verbrennt oder zersetzt sich bei Glimmen des Tabaks nur ein sehr geringer Teil des Nicotins. Der Rauch der untersuchten Zigaretten enthält bedeutende, untereinander verhältnismäßig wenig differierende Ammoniakmengen (1,08, 1,11, 1,28, 1,48, 1,68%). Der Ammoniakgehalt des Rauches ist in jedem Falle größer als der des Tabaks, es entsteht also beim Verglimmen des Tabaks eine bedeutende Menge Ammoniak.

Bezüglich der Verteilung des Nicotins und Ammoniaks im Innen- und Außenrauch fand Lehmann, „daß die Verteilung des Ammoniaks und des Nicotins auf Haupt- und Nebenstrom aus unbekannten Gründen oft ziemlich verschieden ist“. Aus unseren Versuchen ist ersichtlich, daß der Nicotingehalt der zweierlei Arten Rauch von der Glimmdauer abhängt. Läßt man die Zigarette in 5 min verglimmen, dann sind 85,2 bis 87,4% des in dem Gesamtrauche vorhandenen Nicotins im Innenrauch und 14,8 bis 12,6% im Außenrauch, bei langsamerem Glimmen (7 min) gelangt weniger in den Innenrauch (70,3%) und mehr in den Außenrauch (29,7%), bei einer Glimmdauer schließlich von 9 min befinden sich fast gleiche Nicotinmengen im Innen- (49,6

¹⁹⁾ L. Barta u. E. Toole, Ztschr. angew. Chem. 44, 682 [1931].

²⁰⁾ J. Bodnár u. L. Barta, Biochem. Ztschr. 233, 311 [1931].

bis 47,7%) wie Außenrauch (50,4 bis 52,6%). Sonach wird beim Glimmen der Zigarette die Verteilung des Nicotins zwischen Außen- und Innenrauch durch die von Lehmann nicht in Betracht gezogene Glimmdauer bestimmt, und zwar gelangt desto mehr Nicotin in den Innenrauch, je rascher das Glimmen vor sich geht. Was die Verteilung des Ammoniaks betrifft, kann aus den mitgeteilten Daten entnommen werden, daß im Innenrauch — unabhängig von der Glimmdauer — immer weniger Ammoniak sich befindet (7,27% des Rauchammoniaks) als im Außenrauch (73 bis 93%).

Da die drei Tabake (Nr. 1, 4, 5) mit einem mittleren NH_3 -Gehalt von 0,23% im Innenrauch im Mittel 11% des Gesamtammoniaks und die zwei Tabake (Nr. 2, 3) mit einem mittleren NH_3 -Gehalt von 0,85% im Innenrauch im Mittel 27% des Gesamtammoniaks enthalten (also 2,5mal soviel), so kann daraus gefolgert werden, daß das in dem Tabak vorhandene, leicht abspaltbare Ammoniak vorzugsweise in den Außenrauch, das in

der Glühzone durch Zersetzung der Eiweißstoffe gebildete Ammoniak größtenteils in den Innenrauch überzugehen scheint.

Zusammenfassung.

1. Es gelangen im Mittel 93,5% des Nicotins aus den Zigaretten in die Gesamtrauchmenge (Innen- und Außenrauch).
2. Die Verteilung des Nicotins in Innen- und Außenrauch hängt von der Glimmdauer der Zigarette ab; je rascher das Verglimmen vor sich geht, um so mehr Nicotin gelangt in den Innenrauch (bei 9 min 49,6%, bei 5 min 87,4%).
3. Der Ammoniakgehalt des Zigarettenrauches (1,08 bis 1,68%) ist in jedem Falle größer als der Ammoniakgehalt des Tabaks (0,21 bis 0,88%).
4. Der größte Teil des Ammoniaks (73 bis 93%) entfällt, unabhängig von der Glimmdauer, auf den Außenrauch. [A. 47.]

Die maßanalytische Bestimmung von organisch gebundenem Chlor und Brom.

Von Dr. M. OESTERLIN,

Chemische Abteilung des Instituts für Schiffs- und Tropenkrankheiten, Hamburg.

(Eingeg. 1. Juli 1932.)

Den verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Chlor und Brom in organischer Substanz hat vor kurzem F. Vieböck¹⁾ eine weitere hinzugefügt. Er geht auf das bekannte Verfahren von Baubigny und Chavanne zurück, indem er die Substanz mit silberhaltiger Kaliumdichromat-Schwefelsäure verbrennt. Das entstehende Halogen (plus Halogenoxyden) wird in neutraler Wasserstoffperoxydlösung aufgefangen und die nach Gleichung $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \text{O}_2$ entstehende Salzsäure azidimetrisch mit $\frac{n}{100}$ -Lauge und Methylrot als Indikator zurücktitriert.

Das Verfahren ist gut und liefert recht befriedigende Werte. Es kommt allerdings nur dann in Frage, sofern bei der Verbrennung der Substanz keinerlei saure Gase oder Dämpfe entstehen. Dadurch erfährt die Methode eine bedauerliche Einschränkung. Schon m-Chlornitrobenzol zeigt geringfügige Abweichungen vom theoretischen Werte, und die Analysenfehler wachsen sehr stark mit steigendem Gehalt an Nitrogruppen.

Entsprechend unserem Arbeitsgebiete war gerade eine Mikrohalogenbestimmung in Alkaloidsalzen von großem Nutzen. Und da diese Alkaloide zumeist als Nitrate, Chloride, Pikrate usw. besonders zweckmäßig vorliegen, konnte die Methode von Vieböck in allen diesen Fällen nicht gebraucht werden. Es wurde darum ein Verfahren ausgearbeitet, welches gestattet, analog der Methode von Carius, Halogen in beliebig organischer Bindung einwandfrei zu bestimmen.

Die Verbrennung der Substanz mit Kaliumdichromat-Schwefelsäure erwies sich als durchaus günstig. Die quantitative Absorption des entstehenden Halogens soll nach Vieböcks Angaben Schwierigkeiten machen. Bei Benutzung einer konzentrierten Hydrazinhydratlösung gewährleistet jedoch der über der Flüssigkeit stehende Hydrazindampf eine quantitative Umsetzung. Die bei der Verbrennung entstehende Kohlensäure erzeugt zwar einen ziemlich dichten Nebel von Hydrazin-carbonat; doch läßt sich dieser in zwei angeschlossenen Waschgefäßen mit Wasser vollständig absorbieren. Es wurde anfangs versucht, die Absorptionsverhältnisse dadurch zu verbessern, daß der Hydrazinlösung wenige Tropfen wässriger Saponinlösung zugesetzt wurden, um

durch die Schaumbildung ein zu rasches Abströmen der Gase zu verhindern. Wenn man jedoch dafür sorgt, daß die Gasgeschwindigkeit in geordneten Grenzen bleibt, ist auch diese Vorsichtsmaßregel unnötig.

Zur Bestimmung des ionogen vorliegenden Halogens kam vor allem die Methode von Votocek²⁾ in Frage. Die salpetersaure Lösung wird mit Merkurisalz-lösung titriert unter Benutzung von Nitroprussidnatrium als Indikator. Das zugesetzte Mercuri-ion erzeugt mit dem vorliegenden Halogenion kaum dissoziiertes Mercurichlorid. Ist alles Halogen gebunden, so entsteht mit Nitroprussidnatrium eine außerordentlich deutliche Trübung von Nitroprussidquecksilber. Diese Trübung ist bei Verwendung von $\frac{n}{100}$ -Lösungen sehr genau festzustellen. Allerdings benötigt man einen kleinen Überschuß der Mercurilösung. Da aber das Endvolumen nach der Titration, die Konzentration des Indikators und die Konzentration der Titrationsflüssigkeit immer annähernd gleich sind, so ist auch der notwendige Überschuß an Mercuri-ion immer gleich groß. Er beträgt bei einem Endvolumen von 30 bis 40 cm³ 0,05 cm³. Dieser Wert ist also vom Titrationsergebnis in Abzug zu bringen. Die Genauigkeit der Titration selbst beträgt bei Verwendung von $\frac{n}{100}$ -Lösungen 0,05 cm³. Rechnet man mit durchschnittlich 2 mg vorliegenden Halogens, so lassen sich diese also auf 1% genau bestimmen. Bei einem Halogengehalt von 20% der Substanz beträgt der Fehler demnach etwa 0,2%.

Wie aus den Beleganalysen hervorgeht, ändert ein Zusatz von Nitrat und Nitrit, selbst in mehrfacher Menge, die Resultate der Analyse nicht. Da weiter die Hydrazinlösung nach dem Ansäuern direkt titriert werden kann, wird ein Minimum an Arbeit- und Zeitaufwand erreicht, der diese Methode für Reihenuntersuchungen ebenso geeignet macht wie für gelegentliche Einzelbestimmungen. Ein weiterer Vorteil besteht noch in der unbeschränkten Haltbarkeit der Mercurisalz-lösung.

Ausführung der Analyse.

1. Der Apparat. Die Vieböcksche Anordnung konnte im großen und ganzen beibehalten werden. Nur erwies es sich als zweckmäßig, den aufsteigenden Teil des seitlichen Ansatzrohres am Kölbchen etwas länger zu wählen, um ein

¹⁾ F. Vieböck, Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 493 [1932].

²⁾ E. Votocek, Chem.-Ztg. 42, 257, 271, 317 [1918].