

Tabelle 2.

Zigarrensorte	Nicotin %	
	I. Hälfte	II. Hälfte
Cuba Portorico . . . . .	1,02	1,07
Cuba Portorico . . . . .	1,18	1,15
Cuba Portorico . . . . .	1,28	1,28
Britanica . . . . .	1,12	1,16
Britanica . . . . .	1,18	1,20
Britanica . . . . .	1,35	1,33
Operas . . . . .	1,08	1,08
Operas . . . . .	1,15	1,16
Operas . . . . .	1,27	1,26

Wird also von zwei Halbzigarren derselben Größe die eine zur Bestimmung des Tabaknicotins, die andere zur Bestimmung des in den Rauch übergegangenen Nicotins gebraucht, so erhält man eine genaue Antwort auf die Frage, wieviel Prozent des Nicotins in den Rauch gelangen. Zur Verbrennung der Halbzigarren, bzw. zum Auffangen des in den Außen- und Innenrauch übergegangenen Nicotins wurde der Apparat von *Barta* und *Toole*<sup>7)</sup> benutzt und das Rauchnicotin nach dem Verfahren von *Nagy*<sup>8)</sup> bestimmt. Das in dem unverbrannten Zigarrenstummel bestimmte Nicotin wurde zum gefundenen Rauchnicotin addiert. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

-Tabelle 3.

Zigarrensorte	Nicotin %	
	In der Halbzigarre	Im Rauch*) d. Halbzigarre
Cuba Portorico . . . . .	1,34	1,36
Cuba Portorico . . . . .	1,07	1,11
Cuba Portorico . . . . .	1,19	1,24
Britanica . . . . .	1,08	1,05
Britanica . . . . .	1,00	1,02
Operas . . . . .	1,15	1,12
Operas . . . . .	1,05	1,06

\*) Im Außen- und Innenrauch und auf die Halbzigarre berechnet.

Aus den Daten der Tab. 3 läßt sich feststellen, daß auch beim Verbrennen der Zigarre das Nicotin quantitativ in den Rauch übergeht.

Zur Bestimmung des Nicotins im Pfeifenrauch wurde 1 g eines feingepulverten Tabaks vom bekannten Nicotingehalt in einer kleinen Glaspfeife verbrannt. Die Pfeife war mit einem Absorptionsrohr (mit Schwefelsäure gut durchfeuchtete Glaswolle) verbunden, in welchem das in dem mittels einer Wasserstrahlpumpe in langsamem Strom durchgesaugten Rauch (in der Pfeife entsteht nur Innenrauch) vorhandene Nicotin quantitativ gebunden wurde. Um die Luftzufuhr und dadurch ein kontinuierliches Verglimmen des Tabaks in der Pfeife zu sichern, wurde die über dem glühenden Tabak entstandene Asche mit einem dünnen Glasstab fortwährend entfernt. Wenn man so verfährt, verbrennt 1 g Tabakpulver in der Pfeife binnen 4 bis 5 min, und bleibt eine reine Asche zurück. Nach dem Verbrennen wurde die abgekühlte Pfeife und das Absorptionsrohr erst mit heißem Alkohol, dann mit Wasser gründlich ausgewaschen, die vereinigten alkoholischen und wässrigen Rauchlösungen am Wasserbade eingeeengt und darin das Nicotin nach dem Verfahren von *Nagy*<sup>8)</sup> bestimmt.

Tabelle 4.

In der Pfeife verbrannter Tabak	Nicotin %	
	Im Tabak	Im Pfeifenrauch
Szegeder Rosen . . . . .	4,54	4,61
Szegeder Rosen . . . . .	4,54	4,49
Debrecener . . . . .	3,14	3,10
Kapa . . . . .	4,21	4,25
Garten . . . . .	0,88	0,85

Die Daten der Tab. 4 beweisen, daß auch beim Verbrennen des Tabaks in der Pfeife das Nicotin quantitativ in den Rauch übergeht.

### Zusammenfassung.

Das Nicotin geht nicht nur beim Verglimmen der Zigarette, sondern sowohl beim Verbrennen der Zigarre, als auch bei der Verbrennung des Tabaks in der Pfeife in seiner ganzen Menge in den Rauch über, es wird also nichts davon verbrannt oder zersetzt. [A. 31.]

<sup>7)</sup> *L. Barta* u. *E. Toole*, l. c.

<sup>8)</sup> *L. Nagy*, *Biochem. Ztschr.* 249, 404 [1932].

<sup>9)</sup> *L. Nagy*, l. c.

## Über die Bestimmung des Ammoniaks im Tabakrauch.

Von LADISLAUS BARTA.

(Eingeg. 12. März 1934.)

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

In der Mitteilung mit *Toole*<sup>1)</sup> „Über den Nicotin- und Ammoniakgehalt des Zigarettenabakrauches“ wurden zwei Methoden (eine unmittelbare und eine mittelbare) zur Bestimmung des Ammoniaks im Tabakrauch beschrieben.

1. Nach der unmittelbaren Methode wird das Ammoniak aus dem Unterschied zwischen der flüchtigen Gesamtalkalität (ohne Pyridin) und dem Nicotingehalt des Rauches berechnet. 2. Nach der mittelbaren Methode wird im Destillat des Rauches das Ammoniak ohne Fällung des Nicotins durch Formoltitration bestimmt.

Die verschiedenartigen Methoden ergeben gut übereinstimmende Resultate.

Es ist klar, daß das mit der ersten Methode bestimmte Ammoniak nur dann den tatsächlichen Ammoniakgehalt des Rauches gibt, wenn im Rauche keine andere flüchtige Base (Alkylamin) vorhanden ist. Aus der Tatsache, daß das durch Formoltitration bestimmte Ammoniak und das aus dem Unterschiede zwischen Ge-

samtalkalität und Nicotingehalt berechnete Ammoniak gut übereinstimmen, kann man noch nicht folgern, daß im Tabakrauche kein Amin ist, weil man — wie unsere Versuche beweisen — durch Formoltitration zusammen mit dem Ammoniak auch die primären und sekundären Amine bestimmt. Da wir in der Literatur keine Daten darüber gefunden hatten, daß der Tabakrauch in bestimmbar Mengen<sup>2)</sup> Alkylamin enthalte, wurde die Frage gestellt, ob das mit dem publizierten Verfahren im Tabakrauche bestimmbar Ammoniak in seiner gesamten Menge als Ammoniak zu betrachten sei.

Aus den Untersuchungen von *Bodnár* und *Barta*<sup>3)</sup> ist bekannt, daß der Tabak weder Methylamin noch irgendein anderes Alkylamin enthält. Der Nachweis des Amins im Tabakrauche bzw. die Bestimmung des Ge-

<sup>2)</sup> Es gelang *Gabel* u. *Kiprianow* (*Journ. chim. Ukraine, Wiss. u. techn. Teil* [russ.] 3, 45 [1928]), unter den trocknen Destillationsprodukten von 10 kg Tabak Alkylamine nachzuweisen.

<sup>3)</sup> *J. Bodnár* u. *L. Barta*, *Biochem. Ztschr.* 386, 265 [1933].

<sup>1)</sup> *L. Barta* u. *E. Toole*, diese Ztschr. 45, 671 [1932].

samtalkylamingehaltes wurde — gestützt auf die Methode obiger Autoren — folgendermaßen durchgeführt.

Der durch die Verbrennung von 1 g Tabak (Zigarette) gewonnene Gesamtrauch wurde in einem mit verdünnter Schwefelsäure durchtränkten Rohre absorbiert<sup>4)</sup>. Die sauer reagierende Rauchlösung (etwa 20 cm<sup>3</sup>) wurde neutralisiert und nach Zusatz von MgO (Magnesia usta) mit Wasserdampf in einigen Kubikzentimetern verdünnter Salzsäure (50 cm<sup>3</sup>) destilliert. Aus dem Destillat wurde das Nicotin mit einigen Kubikzentimetern 10%iger Silicowolframsäurelösung gefällt, die abfiltrierte Flüssigkeit neutralisiert und mit MgO-Zusatz wie oben destilliert. Das Destillat wurde in Gegenwart von Methylrot mit Lauge genau neutralisiert und für die Bindung des Ammoniaks mit 2–3 g gelbem Quecksilberoxyd 1 h geschüttelt. Aus der von dem Quecksilberoxyd abfiltrierten, ammoniakfreien<sup>5)</sup> Lösung (etwa 50–60 cm<sup>3</sup>) wurde erstens das Pyridin — nach meiner Methode<sup>6)</sup> — durch Zugabe von Citratpuffer (bei pH = 3,2) abdestilliert (das Pyridin geht mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser über) und darauf nach Alkalisierung mit NaOH (die Lösung wird wegen des vorhandenen Methylrots gelb) derart fortdestilliert, daß der über-

<sup>4)</sup> L. Barta u. E. Toole, l. c.

<sup>5)</sup> Die Anwesenheit des Ammoniaks wurde mit Nessler-Reagens geprüft, mit welchem das Ammoniak auch neben Amin nachweisbar ist.

<sup>6)</sup> Noch nicht publiziert.

destillierende, jetzt schon nur das Amin (Amine) enthaltende Dampf in 5 cm<sup>3</sup> n/50 HCl überdestilliert wurde. Danach wurde das Destillat mit n/50 NaOH zurückeritriert; wenn dazu weniger Lauge verbraucht wird als 5 cm<sup>3</sup>, so beweist dies den Amingehalt des Rauches.

Die beschriebenen Versuche wurden mit dem Rauche von drei ungarischen Tabaksorten durchgeführt und durch das Amin (Amine) folgende Säuremengen verbraucht:

Tabaksorten	cm <sup>3</sup> n/50 HCl
Debrecener . . . . .	0,95
Szegeder Rosen . . . . .	0,82
Kapa . . . . .	0,90

Die Resultate beweisen, daß der Tabakrauch Amine enthält, und zwar bei drei verschiedenen Tabaksorten in nahezu gleichen Mengen; dieser Gehalt ist aber so gering, daß er als Ammoniak berechnet rund 0,3 mg = 0,03% ausmacht und bezüglich des von Barta und Toole gefundenen Ammoniakgehaltes des Tabakrauches im Mittelwert von 1,33% innerhalb der Fehlergrenze bleibt, also nicht in Frage kommt.

So drückt die mit den beschriebenen Methoden im Tabakrauche bestimmte Ammoniakmenge den tatsächlichen Ammoniakgehalt des Rauches aus. [A. 32.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Brennkrafttechnische Gesellschaft.

Sprechabend am 8. März 1934 im Flugverbandshaus in Berlin.

Dr. H. Koppers, Essen: „Steinkohlenveredelung und Treibstoffprobleme.“

Verf. schilderte zuerst den derzeitigen Stand der Verkokungsindustrie in Deutschland und stellte fest, daß die Kohlenförderung von 1929 bis 1932 um 35,9% und die Koks-gewinnung in derselben Zeitspanne um 51,5% gefallen ist, während die Haldenbestände 1932 auf 6 Mill. t angestiegen sind. Das ständige Anwachsen der Koksindustrie bis 1929 war durch die schnelle Entwicklung der Eisenindustrie zu Beginn dieses Jahrhunderts bedingt. Durch den starken Rückgang in der Eisenindustrie wurde natürlich auch die Koksindustrie in Mitleidenschaft gezogen, und es fehlt in Deutschland nicht an Versuchen, die Koksindustrie in wirtschaftliche Unabhängigkeit von der Eisen- und Stahlindustrie zu bringen. Die Versuche gingen darauf hinaus, die Gas- und Zwischenprodukteherstellung zu steigern, aber trotzdem konnten die Schwierigkeiten im Absatz des Hochtemperaturkokes nicht behoben werden, und Votr. stellte sich daher die Aufgabe, die Art des Kokes zu verändern, um die Schwierigkeiten zu meistern.

Der Hochtemperaturkoks ist wegen seiner schlechten Brenneigenschaften für den Hausbrand ungeeignet. Um einen leicht brennbaren und rauchlosen Hausbrand zu gewinnen, wurde in den letzten Jahren in Deutschland die Tieftemperaturverkokung entwickelt, bei der Kohle in eisernen Drehretorten bei ungefähr 600° verschwelt wird. Die bisher errichteten Anlagen waren aber wegen des geringen Durchsatzes unwirtschaftlich, und so glaubt Votr., daß rauchfreie Brennstoffe auch in solchen Koksöfen gewonnen werden müßten, die eigentlich für die Gewinnung von Hochtemperaturkoks erbaut waren, und daß in derselben Anlage je nach Bedarf Hochtemperaturkoks oder rauchloser Brennstoff erzeugt werden kann. Diese Problemstellung, d. h. die Gewinnung eines rauchlosen Brennstoffes durch die Verschwelung von Kohle bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zwecks Gewinnung eines homogenen Kokes mit einem hohen Prozentgehalt an flüchtigen Stoffen und geringer Graphitierung, ließ es zu Anfang zweifelhaft erscheinen, ob der in Koksöfen gewonnene rauchlose Brennstoff sich auch aus den Ofenkammern ohne Schwierigkeiten ausstoßen ließe, da dieses Ausstoßen von dem Schrumpfungsgrad des Kokes, also von dem Spielraum zwischen Koks und Ofenwand, abhängt. Bis 600° z. B. zeigt die Kohle noch keine Schrumpfung, während hingegen bei 700° schon eine 10%ige Schrumpfung eingetreten ist, so daß bei der

mittleren Verkokungstemperatur von 680 bis 720° ein Koks gewonnen werden kann, der sich leicht aus den Kammern ausstoßen läßt und die wertvollen physikalischen Eigenschaften eines rauchlosen Hausbrandes in sich vereinigt. Die Reaktionsfähigkeit dieses vom Verf. „Carbolux“ genannten Halbkokes reicht an diejenige von Holzkohle und Tieftemperaturkoks heran. Der Zündpunkt liegt ebenfalls sehr tief. Weiterhin fand Votr., daß im Gegensatz zu der Reaktionsfähigkeit des Hochtemperaturkokes, die von der Ausgangskohle abhängig ist, die Reaktionsfähigkeit des bei der mittleren Verkokungstemperatur gewonnenen Kokes immer gleich bleibt, einerlei welche Ausgangskohle verwendet wird. Neben dieser Reaktionsfähigkeit muß aber auch der Koks andere physikalische Eigenschaften, besonders mechanische Härte, aufweisen. Hier führten nun die Untersuchungen von Sutcliffe, Evans, Roberts, Foxwell und anderen Ingenieuren der Compagnie des Mines de Bruay in Frankreich zu dem gewünschten Erfolg. Aus der Erkenntnis heraus, daß der Gehalt an Glanzkohle für das Blähen der Kohle bei der Verkokung verantwortlich zu machen ist, wurde der Überschuß der Glanzkohle in den gasreichen, bituminösen Kohlen durch den Zusatz eines „Füllers“ ausgeglichen. Voroxydierte Kohle oder Kohle, die einer Tieftemperaturbehandlung unterworfen wurde, wird als „Füller“ verwendet. Tieftemperaturkoks, der in Drehöfen gewonnen wird, kann also ganz allgemein als „Füller“ bezeichnet werden, und die Versuche haben ergeben, daß in jedem Falle ein harter Koks mit genügender Schrumpfung, sowie eine Höchstaussbeute an Nebenprodukten erreicht werden kann, wenn ein solcher „Füller“ den zu verkokenden Kohlen zugesetzt wird. Um das Verhältnis zwischen Kohle und „Füller“ zu bestimmen, wurden in einer halbtechnischen Anlage Versuche durchgeführt, bei der die Verkokungskammern in der lichten Weite verändert werden konnten. Der Zusatz der voroxydierten Kohle zu den zu verkokenden Kohlen zeigte, daß nicht nur das Blähen verhindert, sondern sogar die Schrumpfung vergrößert wurde. Weiterhin war es möglich, wertlosen, gasreichen Kohlengrus nach dem Verfahren in einen großstückigen Hausbrand zu verwandeln. Es wurde die Kammerweite und Garungszeit für Hoch- und Mitteltemperaturverkokung untersucht und es wurde gefunden, daß bei einer Heiztemperatur, die einer Verkokungstemperatur von ungefähr 700° entspricht, die Garungszeit in einem Ofen von 500 mm Weite 70 h, bei 350 mm 25 h und bei 300 mm nur 18 h beträgt.

Die praktische Anwendung der mittleren Temperaturverkokung und der Beobachtung aller der vorgenannten gewonnenen Erkenntnisse in der Anlage in Bruay wurde vom Votr. an Hand von Lichtbildern genau erklärt. Ein Teil der Ausgangskohle wird in Drehretorten in pulverförmigen Halbkoks umgewandelt; zu diesem heißen Halbkoks wird die übrige