

Ueber den Blausäuregehalt des Cigarrenrauches.

Von
J. Habermann.

(Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie der deutschen technischen Hochschule in Brünn.)

Der Redaction zugegangen am 28. September 1902.)

Die Angaben über den Gehalt des Tabakrauches an Blausäure, welche dormalen in der Litteratur vorliegen, sind soweit auseinandergehend, dass es mir nothwendig erschien, meine Untersuchungen über die Zusammensetzung des Tabakrauches auch nach dieser Richtung zu führen. Um diese Nothwendigkeit darzuthun, will ich mich begnügen, Folgendes anzuführen. Der Erste, welcher das Vorhandensein von Blausäure im Tabakrauche feststellte, war A. Vogel (Dingl. polyt. Journal 1858, Bd. 148, S. 231). Vogel fand im Rauche der von ihm untersuchten Tabaksorten, bis auf eine sehr alte abgelagerte, Blausäure und bestimmte die Menge derselben bei zwei Cigarrensorten quantitativ. Aus den von ihm mitgetheilten Daten lässt sich berechnen, dass per 100 g verrauchter Cigarre aus dem Rauche der einen Sorte 0,096 g, aus dem Rauche der andern hingegen 0,069 g Cyanwasserstoff abgeschieden wurden.

Kissling hat die Versuche von A. Vogel wiederholt (Dingl. polyt. Journal 1882, Bd. 244, S. 240). Während jedoch A. Vogel die Blausäure als Berlinerblau nicht allein abgeschieden, sondern auch gewogen hat, wurde von Kissling das Berlinerblau in Eisenoxyd übergeführt, und aus dem Gewichte des letzteren das Cyan berechnet. Nach den von Kissling mitgetheilten Daten (Dingl. polyt. Journal 1882, Bd. 244, S. 240) lässt sich berechnen, dass bei einem Versuch 100 g ver-

raucher Havannacigarren 0,015 g, bei einem zweiten Versuch 0,057 g Cyanwasserstoff im Rauch enthalten waren.

In eingehender Weise scheint sich Le Bon mit dem Blausäuregehalt des Tabakrauches beschäftigt zu haben. Ich entnehme die diesbezüglichen Angaben der obcitirten Abhandlung von R. Kissling, in welcher es auf Seite 68 heisst, dass die Blausäure als Silbercyanid bestimmt wurde und dass die Verbrennung von 100 g Tabak 3—4, höchstens 7—8 mg Blausäure lieferte.

Nach Kissling (Tabakkunde 1893, S. 258) hat auch J. Molmar im Tabakrauch nur sehr geringe Mengen von Cyanwasserstoff nachweisen können, während von H. Thoms im Cigarrenrauche überhaupt keine Blausäure gefunden wurde. Letztere Angaben sind in dem Referate der Chemiker-Zeitung (Jahrgang 1899, 2. Semester) über einen Vortrag enthalten, welchen H. Thoms in der Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher in München (1899) gehalten hat. Dort heisst es auf Seite 853, Absatz 3: «Mit besonderer Aufmerksamkeit wurde auf das Vorhandensein von Blausäure gefahndet, letztere jedoch nicht gefunden.» Und in den Schlussätzen des Referats wird auf Seite 854 gesagt: «Ob Blausäure beim Verrauchen gewisser Tabaksorten sich in grösseren Mengen zu bilden vermag, erscheint fraglich.»

Schliesslich will ich noch an die in meinen «Beiträgen zur Kenntniss des Cigarrenrauches» (Diese Zeitschr., Bd. XXXIII, Seite 89 und 90) gemachte Bemerkung erinnern, in welcher ich auf Grund der bis dahin gemachten Beobachtungen die Frage nach dem Vorhandensein von Blausäure im Cigarrenrauche unbeantwortet lasse und mir vorbehalte, den Gegenstand in eingehender Weise zu studiren.

Diesem Vorsatz habe ich insbesondere in Rücksicht auf den nach meiner Meinung unbefriedigenden Stand der Angelegenheit entsprochen und bin nunmehr in der Lage, über die Resultate meiner diesbezüglichen Untersuchung zu berichten. In Uebereinstimmung mit meiner ersten Arbeit beschränkt sich die Untersuchung bisher auf den Cigarrenrauch, und zwar nicht nur von Cigarrensorten der österreichischen Tabakregie,

welche ich schon früher benutzt habe, sondern auch auf jene billigste Cigarre, welche um den Preis von 4 H. per Stück im Verschleiss verkauft wird. Das Rauchen wurde auch jetzt wieder mit dem von mir beschriebenen Apparat intermittirend mit lufttrockenen Cigarren durchgeführt, und der Rauch in einer Versuchsreihe qualitativ und in einer andern quantitativ auf den Gehalt an Blausäure geprüft. Das intermittirende Rauchen wurde auch für diese Versuche beibehalten, weil es mir nach der ganzen Anlage meiner Arbeit darum zu thun sein musste, nicht nur das Vorhandensein von Blausäure sicherzustellen, sondern eventuell wenigstens annähernd denjenigen Antheil quantitativ zu bestimmen, welcher beim wirklichen Rauchen in die Mundhöhle des Rauchers gelangt.

Als Absorptionsgefässe wurden nach einigen befriedigenden Versuchen bei allen Experimenten ein Erlenmeyer-Kolben von 2 Liter Inhalt, eine Peligot'sche Absorptionsröhre und ein, bei einigen zwei Habermann'sche Absorptionsgefässe benutzt. Die letzteren waren so geschaltet, dass der Rauch auf seinem Wege zum Aspirator zunächst in die innere und sodann in die äussere Röhre eintreten musste. Die innere Röhre dieses Apparates war mit echten Glasperlen fast vollständig angefüllt. Der Erlenmeyer-Kolben war, wie bei den früheren Rauchversuchen vorgerichtet, und nur im Rauchrohre, an dessen äusserem Ende die Cigarre befestigt wurde, die Baumwolle weggelassen. Das untere Ende des Rauchrohres aber reichte in die Absorptionsflüssigkeit, welche den Boden des Kolbens in der Höhe von etwa 1½ cm bedeckte. Mit dem Erlenmeyer-Kolben war der Peligot'sche, mit diesem nacheinander die beiden Habermann'schen Absorptionsapparate und mit diesen der intermittirend wirkende Aspirator dicht verbunden. Als Absorptionsmittel wurde schliesslich durchwegs alkoholische Kalilauge angewendet. Die Angaben über die Concentration und Menge der angewendeten Absorptionsmittel werde ich bei der Besprechung der quantitativen Versuchsreihe folgen lassen.

Für jeden Einzel-Versuch wurden 5—10 Stück lufttrockene Cigarren einer Sorte angewendet und die Geschwindigkeit des

Rauchens auch jetzt wieder so regulirt, dass sie der beim wirklichen Rauchen beobachteten mittleren Geschwindigkeit nahekam.

Nach beendigtem Rauchen wurde die in den beiden Habermann'schen und Peligot'schen Absorptionsgefässen vorhandene weingeistige Kalilauge zu der im Erlenmeyer-Kolben vorhandenen hinzugefügt und damit auch die Waschflüssigkeit vereinigt, welche beim dreifachen Ausspülen der Absorptionsgefässe mit heissem Wasser resultirte.

Der Erlenmeyer-Kolben wurde nunmehr einerseits mit einem Dampfentwickler und andererseits mit einem Liebig'schen Kühler und einer Vorlage von einem Liter Rauminhalt verbunden: an die Vorlage schloss sich endlich ein Peligot'scher Apparat, welcher mit 10 ccm einer wässerigen Kalilauge von 10% Aetzkaligehalt beschickt war.

Unter Durchleitung eines kräftigen Dampfstromes wurde die Destillation soweit geführt, dass die Menge des Destillates 900—950 betrug (1. Destillat). Nunmehr wurde die Destillation unterbrochen, die Vorlage und der dieser vorgelegte Peligot'sche Apparat durch ähnliche Apparate von gleicher Capacität und gleicher Beschickung ersetzt, der Inhalt des Destillationskolbens mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und neuerdings 900—950 ccm Destillate in der Vorlage gesammelt (2. Destillat).

Das 1. wie das 2. Destillat wurden, und zwar jedes für sich, im Scheidetrichter mit mehrfach erneuerten Mengen von sorgfältig gereinigtem Aether kräftig durchgeschüttelt, die von demselben Destillat erzielten, von der wässerigen Flüssigkeit getrennten ätherischen Lösungen vereinigt, im Scheidetrichter zunächst mit der Kalilauge des Peligot'schen Apparates, welcher der Destillationsvorlage vorgelegt gewesen war, und sodann zweimal mit 10 ccm Kalilauge von 5% Kaligehalt und schliesslich mit 20 ccm destillirtem Wasser kräftig und andauernd geschüttelt, die wässerigen Laugen von der ätherischen Flüssigkeit getrennt, in einer geräumigen Platinschale vereinigt, auf dem Wasserbade etwas eingeengt und mit der schliesslich erhaltenen, stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit die Berlinerblaureaction ausgeführt.

Das Gesammtergebniss dieser qualitativen Prüfung besteht darin, das gesagt werden kann, dass zwar nicht bei allen Versuchen, jedoch bei allen Cigarrensorten die Berlinerblaureaction mehr oder weniger kräftig erhalten wurde. Da überdies die Berlinerblaureaction nur bei ganz vereinzeltten Versuchen überhaupt nicht erhalten wurde, darf auf Grund der von mir gemachten Beobachtungen wohl behauptet werden, dass der Cigarrenrauch in der Regel nachweisbare Mengen von Blausäure oder anderen flüchtigen Cyanverbindungen, wie Cyanammonium, enthält.

Hierzu muss ich bemerken, dass die Blausäure in der Regel ganz oder doch der Hauptmenge nach in dem ersten Destillat enthalten war, während sich im 2. Destillat meistens gar keine, in einigen Fällen sehr geringe Spuren und nur ausnahmsweise relativ erheblichere Mengen von Blausäure nachweisen liessen. Hiergegen konnten aus dem 2. Destillat Fettsäuren abgeschieden werden, deren Anwesenheit sich durch einen intensiven an Buttersäure erinnernden Geruch zu erkennen gab.

Nicht unerhebliche Schwierigkeiten bereitete mir Anfangs die quantitative Absorption und Bestimmung der Blausäure. Die diesbezüglichen Vorschriften von A. Vogel haben die Probe nicht bestanden, da es nach keiner derselben gelingen wollte, ein Berlinerblau zu erhalten, welches auch nur annähernd dem Begriff der chemischen Reinheit entsprochen hätte und zur Gewichtsbestimmung der Blausäure geeignet gewesen wäre. Dieselbe Erfahrung hat diesbezüglich schon Kissling gemacht, denn in seiner Eingangs citirten Veröffentlichung heisst es auf Seite 240: «Die directe Wägung des Ferroferriocyanids ergab völlig unrichtige Resultate. Dasselbe riss beim Ausfällen organische Substanzen mit zu Boden, welche sich weder durch längeres Auswaschen mit Aetheralkohol, noch mittelst wiederholter Lösung und Ausfällung entfernen liessen.» Ich vermag diese Angaben nur vollinhaltlich zu bestätigen, muss jedoch hinzufügen, dass ich auch

nach dem Verfahren von Kissling, welcher das Berlinerblau in Eisenoxyd übergeführt und, wie ich schon erwähnt habe, aus dem Gewichte des Eisenoxydes die Blausäure berechnet hat, keine befriedigenden Resultate erhalten konnte. Nach meinen Beobachtungen besteht die das Berlinerblau verunreinigende Substanz, welche durch Aetheralkohol nicht beseitigt werden kann, aus einer Art Eisenseife. Das Berlinerblau ist demnach nicht die einzige eisenhaltige Substanz des Niederschlages und es kann demgemäss aus dem Eisenoxyd, welches aus dem Niederschlag erhalten wird, unmöglich die Blausäure berechnet werden.

Aber auch die Vorschrift von Le Bon, wie sie in Kissling's obcitirter Abhandlung auf Seite 68 enthalten ist, erwies sich als wenig brauchbar. Wurde genau nach dieser Vorschrift vorgegangen, d. h. der Rauch, nachdem er durch mehrere mit Schwefelsäure beschickte Flaschen geleitet worden war, mittelst Kalilauge absorbirt, in dieser sodann die Blausäure mittelst Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, durch wiederholte Destillation der wässerigen Lösung gereinigt, in Silbercyanid übergeführt und das Cyan als Cyansilber zu wägen gesucht, dann wurde in vielen Fällen auch kein Cyansilber erhalten, wenn die qualitative Prüfung das Vorhandensein von Blausäure mit Sicherheit ergeben hatte.

Ich unterlasse es, über einen andern missglückten Versuch, die Blausäure quantitativ zu absorbiren und abzuscheiden, zu berichten, und werde nunmehr das Verfahren beschreiben, welches, wie ich gleich bemerken will, zwar auch keine völlig einwandfreien, jedoch solche Resultate lieferte, die mit den Beobachtungen der qualitativen Prüfung stets in Einklang standen und nicht schon von vorherein als fehlerhaft anzusehen waren.

Das von mir eingehaltene Verfahren, welches ich im Allgemeinen schon bei der qualitativen Prüfung des Cigarrenrauches beschrieben habe, stützt sich auf die folgenden Beobachtungen, welche zum Theil schon von andern Forschern gemacht worden sind.

1. Alkoholische Kalilauge entzieht dem Cigarrenrauch

die Blausäure viel sicherer und vollständiger als wässrige Kalilauge von gleicher Concentration.

2. Beim Destilliren der alkoholischen Kalilauge, von welcher die Blausäure, Kohlensäure, Fettsäuren etc. des Cigarrenrauches absorbirt wurden, in einem Wasserdampfstrom, gehen die geringen Mengen Blausäure in der Regel vollständig in das Destillat über.

3. Dem wässrigen Destillat lässt sich die Blausäure durch kräftiges Schütteln mit 5—6 Mal erneuerten Aethermengen vollständig entziehen.

4. Der ätherischen Lösung kann die Blausäure durch 3—4 maliges kräftiges Schütteln mit je 10—20 ccm einer wässrigen Kalilauge von etwa 5% Kaligehalt vollständig entzogen werden.

5. Aus der so erhaltenen wässrigen Lösung lässt sich das Cyan als Berlinerblau in wägbarer Form abscheiden.

Auf Grund dieser Beobachtungen habe ich bei der quantitativen Bestimmung des Cyans im Cigarrenrauch das folgende Verfahren eingehalten:

Zum Verrauchen der Cigarren und zur Absorption der Blausäure wurde bei allen quantitativen Versuchen der schon bei Besprechung der qualitativen Experimente beschriebene, aus vier Absorptionsgefässen bestehende Apparat benützt.

Die einzelnen Theile des Apparates waren auch jetzt wieder in der früher angegebenen Weise aneinandergesetzt und dabei auf die völlig dichte Verbindung derselben besondere Sorgfalt verwendet. Das Rauchen wurde möglichst langsam, jedoch so geführt, dass bei einer einigermaassen gut brennenden Cigarre die Verbrennung ohne Unterbrechung fort dauerte.

Verwendet wurden für jeden Versuch 6—10 Stück Cigarren der betreffenden Sorte, welche zusammen in lufttrockenem Zustande gewogen wurden. Ebenso wurde das Gewicht der abgeschnittenen Spitzen und das der durch 6—8 tages Liegen an einem staubfreien Ort lufttrocken gemachten, unverraucht gebliebenen Cigarrenstumpfe ermittelt, nachdem die letzteren mittelst eines Haarpinsels möglichst sorgfältig von anhängender Asche befreit worden waren. Als Absorptionsmittel kamen bei

jedem Versuch 130—140 ccm einer alkoholischen Kalilauge zur Verwendung, welche aus 100 g Merk'schem gereinigten Kaliumhydroxyd (pro analysi), 1 Liter Alkohol von 96% und 1 Liter destillirtem Wasser hergestellt wurde. Das Absorptionsmittel wurde auf die vier Absorptionsgefässe in einem solchen Mengenverhältniss vertheilt, dass ein Ueberspritzen aus einem Gefäss in das andere stets vermieden wurde. Nach beendigtem Rauchen wurde im Allgemeinen wie bei der qualitativen Prüfung verfahren und dabei selbstverständlich nach Thunlichkeit Alles hintangehalten, was einen Verlust an Blausäure hätte herbeiführen können. Das schliesslich erhaltene, in etwa 100 ccm salzsaurer Flüssigkeit suspendirte Berlinerblau wurde im offenen Gefäss bis zur vollständigen Sedimentation vor Staub geschützt, bei Seite gestellt, sodann auf einem tarirten Papierfilter gesammelt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen, im Wasserdampftrockenschrank getrocknet und gewogen.

Da das Filtriren und Auswaschen von Berlinerblau erfahrungsgemäss einige Schwierigkeiten bereitet, weil diese Verbindung sehr leicht durch das Filter geht, und weil es sich durchwegs um die Gewichtsbestimmung ausserordentlich geringer Mengen handelt, das Wägen von Niederschlägen auf dem Filter, wie es gewöhnlich ausgeführt wird, jedoch mit nicht unerheblichen Fehlern verbunden sein kann, will ich genau beschreiben, wie ich das Filtriren, Auswaschen und Wägen bewirkt habe, um den durch verschiedene Umstände bewirkten Fehlern nach Thunlichkeit entgegen zu wirken. Ich glaube dies um so eher thun zu sollen, als es mir nicht bekannt ist, dass diesbezüglich auch schon von anderen Chemikern in gleicher Weise gearbeitet wurde, die von mir eingehaltene Art. Niederschläge auf dem Filter zu wägen, einen höhern Grad von Genauigkeit zulässt, als die bisher üblichen Methoden und ihre allgemeine Anwendung keinerlei Schwierigkeiten bietet. Zum Filtriren wurden Papierfilter der Firma Schleicher und Schüll der Sorte Nr. 589 vom Durchmesser 7 cm und zwar als Doppelfilter angewendet, d. h. zwei zusammengelegte Filter wurden so ineinander geschoben, dass nach dem Einfügen des

Filters in den Trichter an die Trichterwand ringsum eine vierfache Papierschichte angelagert war, während bei der gewöhnlichen Anordnung eines Doppelfilters die eine Hälfte der Trichterwand von einer zweifachen, die andere hingegen von einer sechsfachen Papierlage bedeckt wird, was sich beim Filtriren und Auswaschen nicht selten in sehr ungünstiger Weise geltend macht. In ganz gleicher Weise wurde aus dem gleichen Material ein zweites Doppelfilter als Tarafilter hergerichtet und sodann auf einer analytischen Wage, welche bei geringer Belastung das genaue Auswägen bis 0,1 mg gestattet, das Gleichgewicht zwischen dem eigentlichen und dem Taradoppelfilter in folgender Weise hergestellt. Als Tarafilter wurde das durch einen Vorversuch als schwerer erkannte Doppelfilter benützt und das eigentliche Filter auf die linke, das Tarafilter auf die rechte Wagschale gebracht. In wiederholten Angriffen mit einer scharfen Scheere wurde nunmehr von dem Tarafilter so viel abgeschnitten, dass sich dasselbe um einige Milligramm leichter erwies als das auf der rechten Wagschale befindliche Filter. Nunmehr wurde bei geschlossenem Waggkasten mittelst des Milligrammhakens genau ausgewogen und dieses Gewicht q , welches stets nur einige Milligramm betragen hat, notirt. Da sich das Gewicht des eigentlichen Filters nunmehr zusammensetzt aus dem Gewicht des Tarafilters und q , kann das Gewicht eines auf dem eigentlichen Filter gesammelten und gereinigten Niederschlages unter Benützung des Tarafilters durch eine zweite Wägung leicht ermittelt werden. Man wird beim Auswägen des Filters auf der linken und des Tarafilters auf der rechten Wagschale nicht mehr die Zahl q , sondern eine andere p erhalten, und die Differenz $p - q$ wird das Gewicht des Niederschlages sein.

Beim Filtriren des vollständig sedimentirten Berlinerblaus wurde die gesammte Flüssigkeit in der Regel zweimal und nur ausnahmsweise auch dreimal mittelst desselben Filters filtrirt und sodann etwa 10 Mal mit heissem Wasser ausgewaschen, wobei das Aufrühren des Niederschlages nach Thunlichkeit vermieden wurde. Durch fleissiges, energisches Umschwenken des Kolbens, in welchen das Berlinerblau gefällt wurde, während

des Filtrirens und Auswaschens, konnte das Berlinerblau in der Regel leicht und vollständig auf das Filter gebracht werden. Unter allen Umständen wurde die Benützung einer Federfahne zur vollständigen Ueberführung des Niederschlags aus dem Fällungskölbchen auf das Filter vermieden, weil die Erfahrung gezeigt hatte, dass sich eine gewisse Menge von Berlinerblau gerade an die Federfahne mit grosser Festigkeit anlegt und durch kein Mittel wieder abgelöst werden kann. Bei der Filtration wurden Filtrat und Waschwasser getrennt aufgefangen. Das gesammte Filtrat wurde nunmehr ebenso oft auf das Tarafilter gebracht, als es behufs vollständiger Abscheidung des Berlinerblaus auf das eigentliche Filter gebracht worden war, und das Tarafilter sodann mit einer ebenso grossen Menge von heissem Wasser gewaschen, als zum Auswaschen des Niederschlages gebraucht worden war.

Es kann mit Bestimmtheit angenommen werden, dass durch dieses Verfahren alle Veränderungen, welche durch den Einfluss der Filterflüssigkeit und des Waschwassers in dem einen Filter hervorgerufen wurden, im gleichen Maasse auch in dem andern Falle bewirkt worden sind, sodass also Aenderungen im Gewichte des Filtermaterials, welche durch die lösende Wirkung der Filterflüssigkeit oder umgekehrt durch die absorbirende Kraft des Filtermaterials auf die in der Flüssigkeit gelösten Stoffe bewirkt werden, im Filter wie im Tarafilter, wenn nicht vollständig, so doch nahezu vollständig in gleichem Umfange erfolgen und sich bei den spätern Wägungen compensiren.

Um dies möglichst vollständig zu erreichen, wurde selbstverständlich das Tarafilter bei derselben Temperatur und in derselben Zeitdauer getrocknet, wie das Filter mit dem Niederschlag.

Nach diesem Verfahren habe ich den Rauch von 11 Sorten von Cigarren der österreichischen Tabak-Regie und zwar fast von jeder Sorte in mindestens zwei Versuchen auf den Gehalt an Blausäure geprüft und hierbei die in nachstehender Tabelle niedergelegten Resultate erhalten.

Nummer des Versuches	Name der Cigarrensorte	Anzahl der verrauchten Cigarren	Gewicht des verrauchten Theiles der Cigarren in Grammen	Gewicht des abgeschiedenen Berlinerblaus in Grammen	Gewicht der aus dem Berlinerblau berechneten Blausäure in Grammen			Anmerkung
					Bezogen auf den verrauchten Theil		Bezogen auf 100 g der verrauchten Cigarre	
					Alle Cigarren eines jeden Versuches	Einer Cigarre		
1	Kurze	6	21.37	0.0045	0.0025	0.00042	0.0117	Aus dem 2. Destillat wurden unwägbar. Spuren v. Berlinerbl. abgeschieden. Die Menge d. Berlinerbl. konnte nur annähernd genau gewogen werden.
2	..	6	20.78	0.0020	0.0011	0.00018	0.0053	
3	..	6	20.52	0.0016	0.0009	0.00015	0.0044	
4	Portorico	10	28.60	0.0015	0.0008	0.00008	0.0028	Aus dem 2. Destillat wurden keine Spuren v. Berlinerbl. abgeschieden.
5	..	10	28.97	0.0014	0.0008	0.00008	0.0028	
6	..	9	26.20	0.0006	0.0003	0.00003	0.0011	do. do. do.
7	Cuba-Portorico	7	34.71	0.0030	0.0017	0.00024	0.0049	Bezogen aus einer Tabak-Tratik.
8	..	5	25.56	0.0058	0.0032	0.00064	0.0125	Von d. K. K. Tabak-Regie erhalten.
9	Operas	7	33.92	0.0015	0.0008	0.00011	0.0024	Bezogen aus einer Tabak-Tratik.
10	Panetelas	10	42.43	0.0030	0.0017	0.00017	0.0040	.
11	..	8	31.98	0.0012	0.0007	0.00009	0.0022	.
12	Britannica	7	36.06	0.0013	0.0007	0.00010	0.0019	.
13	Trabuco	8	31.46	0.0038	0.0021	0.00026	0.0067	.
14	..	7	27.09	0.0011	0.0006	0.00009	0.0022	.
15	Regalita	8	36.31	0.0069	0.0038	0.00048	0.0105	.
16	..	8	36.12	0.0041	0.0023	0.00029	0.0063	.
17	Brasil-Virginier	7	26.33	0.0031	0.0018	0.00026	0.0068	.
18	Virginier	8	30.73	0.0023	0.0013	0.00016	0.0042	.
19	..	7	27.21	0.0004	0.0002	0.00003	0.0007	.
20	..	6	23.77	0.0022	0.0012	0.00020	0.0055	.
21	..	5	19.67	0.0002	0.0001	0.00002	0.0005	Von der K. K. Tabak-Regie erhalten.
22	kleine Inländer C.	6	26.20	0.0029	0.0016	0.00027	0.0061	.
23	..	6	23.38	0.0008	0.0004	0.00007	0.0017	.
24	..	6	26.63	0.0053	0.0030	0.00050	0.0113	.

Aus der letzten Columne der vorstehenden Tabelle ergeben sich für die einzelnen Cigarrensorten folgende Minimal-, Maximal- und Mittel-Werthe per 100 g verrauchter Cigarre:

Sorte	Minimal- Werth	Maximal- Werth	Mittel- Werth
Kurze	0,0044	0,0117	0,0071
Portorico	0,0011	0,0028	0,0022
Cuba-Portorico	0,0049	0,0125	0,0087
Operas	0,0024	0,0024	0,0024
Paneelas	0,0022	0,0040	0,0031
Britannica	0,0019	0,0019	0,0019
Trabuco	0,0022	0,0067	0,0045
Regalita	0,0063	0,0105	0,0084
Brasil-Virginier	0,0068	0,0068	0,0068
Virginier	0,0005	0,0055	0,0027
Klein Inländer	0,0017	0,0113	0,0064

Die in den beiden voranstehenden Tabellen enthaltenen Analysenresultate erlauben kaum eine weitere Auslegung, als dass gesagt werden kann, dass die in dem vom Raucher angesaugten Theile des Cigarrenrauches enthaltenen Mengen von Cyanwasserstoff per 100 g verrauchter Cigarre (entsprechend etwa 20—25 Stück Cigarren) bei den Britannica-Cigarren im Mittel 0,0019 (Minimum), bei den Cuba-Portorico im Mittel 0,0087 (Maximum) und bei allen Cigarrensorten im Mittel 0,0049 g beträgt. Macht man, wie ich in meiner ersten Abhandlung gethan habe, die Annahme, dass beim mässigen Rauchen etwa die Hälfte des entwickelten Tabakrauches vom Raucher aufgesaugt wird, so beträgt die Gesammtmenge des im Rauch von 100 g verrauchter Cigarren enthaltenen Cyanwasserstoffes im Minimum 0,0038 (Britannica), im Maximum 0,0174 (Cuba-Portorico) und im Mittel aller untersuchten Cigarrensorten 0,0098 g. Diese Werthe sind aber bedeutend geringer als die, welche nach den Eingangs mitgetheilten Angaben von A. Vogel und R. Kissling erhalten wurden, und nähern sich verhältnissmässig sehr stark jenen Werthen, welche nach den Angaben von R. Kissling von Le Bon erhalten worden sind.

Die nachstehende Zusammenstellung mag die Grösse dieser Verschiedenheit darthun.

Im Rauch von 100 g verrauchten Tabaks sind enthalten:

	Minimum	Maximum	Mittel
Nach Vogel	0.0690	0.0960	0.0820
» R. Kissling	0.0150	0.0570	0.0360
» Le Bon	0.0030	0.0080	0.0055
» J. Habermann	0.0038	0.0174	0.0098

Diese Feststellung scheint mir nicht ganz unwichtig, insbesondere gegenüber jenen Bedenken, welche von berufenen Kreisen gegen das Tabakrauchen im Allgemeinen nicht selten erhoben werden. Wie ich durch meine Untersuchungen mit einiger Sicherheit dargethan zu haben glaube, sind die mit dem Tabakrauchen verbundenen Gefahren nicht allein bezüglich des Nicotingehaltes des Tabakrauches (siehe meine erste Abhandlung), sondern auch die betreffs des Gehaltes an Blausäure desselben viel geringer, als vielfach angenommen wird, wozu ich jedoch bemerken will, dass ich im Hinblick auf die ausserordentliche Giftigkeit und die sehr grosse Flüchtigkeit der Blausäure der Ansicht Kissling's nicht beizupflichten vermag, dass die Blausäure an der Wirkung des Rauches auf den Organismus keinen wesentlichen Antheil nehmen kann (Tabakkunde, S. 261, Absatz 2).

Dieser meiner Auffassung entspricht es, dass ich mich, wenn auch nur in beschränktem Umfange, mit der Frage nach dem Vorkommen der Blausäure im Cigarrenrauch noch in anderer Richtung beschäftigt habe. Denn wenn auch die von Kissling ausgesprochene Ansicht, dass das Vorhandensein von Cyanwasserstoff im Tabakrauch selbstverständlich ist, weil der Tabak organische Stickstoffverbindungen und Alkalien in grosser Menge enthält, so dass es nur der Glühhitze bedarf, um Cyanverbindungen zu erzeugen (Tabakkunde, S. 261), im Allgemeinen wissenschaftlich begründet erscheint, so entbehrt sie doch im strengen Wortsinn bis heute der experimentellen Prüfung. Diese aber erscheint mir in mehr als einer Beziehung nothwendig, und zwar schon darum, weil durch die Lehre

Kissling's die bedeutenden Schwankungen, welche bezüglich des Gehaltes an Blausäure im Rauche auch derselben Cigarrensorte beobachtet wurden, sich in ungezwungener Weise nicht erklären lassen. In dieser Richtung lag zunächst der Gedanke nahe, dass in der Regel ein mehr oder weniger erheblicher Theil des Cyans in der Cigarrenasche zurückgehalten werde. Zahlreiche qualitative Prüfungen, die ich mit der Asche der verschiedenen Cigarrensorten vorgenommen habe, lassen indessen den Gedanken unzutreffend erscheinen, d. h. ich konnte in keinem Fall in der Cigarrenasche Blausäure, respective Cyanalkalien auffinden.

Andererseits könnten die bedeutenden Schwankungen im Cyangehalt des Cigarrenrauches auch durch die Annahme erklärt werden, dass der Ursprung des Cyans wenigstens zum Theil auf jene Nicotinmenge zurückzuführen ist, welche beim Rauchen völlige Zersetzung erfährt. Dann aber erscheint der Gedanke nicht ganz ungerechtfertigt, dass dem grösseren Nicotingehalt der Cigarre auch ein grösserer Nicotingehalt des Cigarrenrauches entsprechen werde. Dass auch diese Annahme unzutreffend ist, ergibt sich aus der folgenden Tabelle, welche in der ersten Columne die mittleren Nicotingehalte der einzelnen Cigarrensorten, in der zweiten hingegen die mittleren Werthe,

Name der Cigarrensorte	Mittlerer Gehalt an	
	Nicotin in 100 Theilen Cigarre	Blausäure im Rauche von 100 Theilen ver- rauchter Cigarre
Kurze	1.88	0.0142
Portorico	1.41	0.0044
Cuba-Portorico	1.51	0.0164
Operas	1.43	0.0048
Pañetelas	1.81	0.0062
Britannica	1.29	0.0038
Trabuco	1.61	0.0090
Regalita	2.90	0.0168
Brasil-Virginier	1.47	0.0136
Virginier	3.99	0.0054

betreffend den Blausäuregehalt des Rauches der entsprechenden Cigarrensorte, bezogen auf 100 g verrauchter Cigarre enthält, wobei in letzterer Beziehung wieder die Annahme gemacht wird, dass in jedem Falle die Gesamtmenge des im Rauche enthaltenen Cyanwasserstoffs doppelt so gross ist als in dem Rauchantheil, welcher nach den Ergebnissen früherer Versuche vom Raucher angesaugt wird.

Ein Blick auf die nebenstehende Tabelle lehrt, dass auch die zweite zur Erklärung der Schwankungen des Blausäuregehaltes im Cigarrenrauch gemachte Annahme hinfällig ist, da z. B. die als Kurze und als Panetelas bezeichneten Cigarrensorten im Nicotingehalt fast gleich, im Gehalt an Blausäure des Rauches hingegen sehr verschieden sind. Noch auffälliger wird die Unrichtigkeit obiger Annahmen dargethan, wenn man die bezüglichen Resultate, welche den Brasil-Virginier-Cigarren einerseits und den Virginier-Cigarren andererseits entsprechen, vergleicht. Der Nicotingehalt der Brasil-Virginier beträgt 1,47, nähert sich also sehr stark dem kleinsten Nicotingehalt, welcher bei den untersuchten Cigarren überhaupt beobachtet wurde. Der Nicotingehalt der Virginier hingegen beträgt das Maximum aller beobachteten Nicotingehalte. Umgekehrt nähert sich der Blausäuregehalt des Tabakrauches der Brasil-Virginier dem beobachteten Maximum, der Blausäuregehalt des Rauches der Virginier hingegen dem ermittelten Minimum. Das besonders durch das letzte Beispiel sehr scharf beleuchtete, analytische Ergebniss lässt, wie mir scheinen will, nur die eine Deutung zu, welche dahin geht, dass der Blausäuregehalt des Cigarrenrauches so gut wie gar nicht von dem Nicotingehalt der Cigarre beeinflusst wird und fast vollständig von dem Gehalt, des Tabakes an anderen organischen Stickstoffverbindungen abhängig ist. Zu diesen organischen Stickstoffverbindungen dürften vor Allem die Eiweissstoffe und deren nähere Abkömmlinge zu zählen sein, bezüglich welcher die Annahme gemacht werden kann, dass sie nach der Tabaksorte, der Lagerung und dem Alter des Tabaks, resp. der Tabakfabrikate in sehr wechselnder Menge in den Cigarren enthalten sind. Bezüglich der Eiweissstoffe und ihrer Abkömmlinge kann ein ähnlicher Ausspruch

gemacht werden, wie ihn R. Kissling auf Seite 52 und 53 seiner Tabakkunde bezüglich des Nicotins machte, und welcher dahin lautet, «dass der Nicotingehalt einer Tabaksorte nicht nur nach den verschiedenen Ernten variiert, sondern sich vielmehr erhebliche Unterschiede auch innerhalb desselben Jahrganges, der nämlichen Partie, ja sogar einer und derselben Packung ergeben». Schon allein im Hinblick auf die ausserordentliche Veränderlichkeit der Eiweissstoffe und ihrer näheren Derivate wird man die citirte Ansicht Kissling's sinngemäss auf die Eiweissstoffe übertragen können, womit sodann eine plausible Erklärung für die starken Schwankungen des Blausäuregehaltes unter der Annahme gefunden wäre, dass die Blausäure des Cigarrenrauches im Wesentlichen aus den Eiweissstoffen und deren näheren Derivaten entsteht.

Trotz der nicht geringen Wahrscheinlichkeit der Richtigkeit dieser Erklärung, insbesondere betreffs der Abstammung der Blausäure des Cigarrenrauches, schien mir auch der Gedanke der experimentellen Prüfung werth, dass Blausäure, respective Cyanverbindungen der Alkalien schon fertig gebildet in dem rohen, beziehungsweise fermentirten Tabak und den Tabakfabrikaten spurenweise enthalten sind.

Blausäure wurde in neuerer Zeit von mehreren Forschern in verschiedenen Pflanzenarten nachgewiesen. So von Alexander Hébert (nach dem Auszug im Chem. Centralblatt 1898, I. Bd., S. 1138) bei den Aroideen, einigen Saxifragen etc. Nach A. van der Ven (Chem. Centralblatt 1898, II. Bd., S. 678) enthalten die Blätter der von ihm untersuchten Prunaceen 0.117 bis 0.101%, die frisch entfalteten ganz jungen Blätter 0.24%, die Zweige 0.05% Cyanwasserstoff. In vorjährigen Blättern war nach diesem Forscher die Blausäuremenge viel geringer als in frischen. Dass aber Blausäure bei der Fermentation verschiedener Pflanzenstoffe und Pflanzentheile entsteht ist seit langer Zeit allgemein bekannt. Es darf diesbezüglich nur an das Amygdalin und an die Wurzel der *Jatropha Manihot* erinnert werden. Hinsichtlich des rohen, wie des fermentirten Tabaks liegen allerdings bis heute keine Angaben vor, welche darauf auch nur hindeuten würden, dass in denselben Blau-

säure oder ein Blausäure lieferndes Glucosid enthalten ist. Das konnte indessen für mich kein Grund sein, den Gegenstand nicht auch nach dieser Richtung zu prüfen.

Diese Prüfung habe ich in der Weise ausgeführt, dass etwa 30—40 g der mit einer blanken Scheere zerkleinerten, lufttrockenen Tabak- respective Cigarrensorte in einen geräumigen Erlenmeyer-Kolben gebracht wurden. In diesem wurde die Probe zunächst nur mit destillirtem Wasser durchfeuchtet und im Wasserdampfstrom destillirt. Es wurden stets 900—950 cem Destillat erzeugt und dieses auf Blausäure genau nach dem Verfahren geprüft, welches ich in einem früheren Theil dieser Abhandlung beschrieben habe. Nach dem Abdestilliren der ersten 900—950 cem wurde die Destillation unterbrochen, der Destillationsrückstand nach dem völligen Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, neuerdings 900—950 cem abdestillirt und das Destillat wieder für sich auf Blausäure untersucht. Schliesslich bemerke ich noch, dass bei allen Destillationen die Vorlage gegen die äussere Luft durch einen Peligot'schen Apparat, welcher 10 cem einer Kalilauge von 10% Aetzkalkgehalt enthielt, abgeschlossen war. Nach diesem Verfahren habe ich Portorico- und Regalita-Cigarren und von Tabaken eine Sorte «Java», eine «Brasil Ernte 1900», eine «Virginy Ernte 1900» und eine Sorte «türkische Blätter» geprüft.

Das Resultat war in allen Fällen vollständig negativ, d. h. es konnte in keinem Falle, weder in dem zuerst, noch in dem nach dem Uebersättigen des Destillationsrückstandes mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Destillat, auch nur die kleinste Spur von Blausäure nachgewiesen werden.

Nach allen diesen Ergebnissen halte ich die Frage nach dem Gehalt des Cigarrenrauches an Cyanwasserstoff für mich für erledigt und behalte mir nur vor, auch diese auf Blausäure bezüglichen Versuche mit Cigaretten und der Pfeife in beschränktem Umfange zu wiederholen. Den nächsten Programmpunkt meiner Untersuchung bildet indessen die Prüfung des Cigarrenrauches auf seinen Gehalt an Schwefelwasserstoff, respective Schwefelverbindungen.