

Die polarographische Nikotinbestimmung im Tabak

VON H. HASSELBACH

Mit 5 Abbildungen

Sowohl G. SEMERANO¹⁾ als auch Y. RUSCONI, D. MONNIER und P. E. WENGER²⁾ gehen bei der polarographischen Nikotinbestimmung direkt von dem neutralisierten alkalischen Tabakextrakt aus, der neben Nikotin noch eine Anzahl störender reduzierender Substanzen enthält. Das Nikotin läßt sich polarographisch sicher nur im Wasserdampfdestillat dieses Extraktes untersuchen, in dem in manchen Tabaksorten außer Nikotin noch Normikotin und Anabasin vorhanden sein können. In letzterem Fall kann nur der Gesamtalkaloidgehalt festgestellt werden.

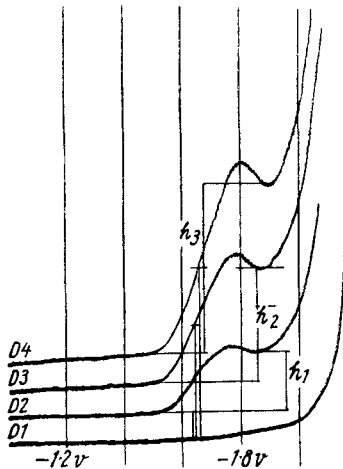


Abb. 1. Eichkurve Nikotintestlösung 40 mg-proz.

D ₁ 10 cm ³ LiCl 0,1 m in H ₂ O	Galvanometerempfindlichkeit
D ₂ 0,2 cm ³ Nikotintest	E = 1:50
D ₃ 0,4 cm ³ Nikotintest	Kompensation
D ₄ 0,6 cm ³ Nikotintest	aufgen. ab -1 V, Zimmertemperatur
$\pi^{1/2} D_1 = -1,63 \text{ V}$	h_1 11,4 mm 10,4 mm
$\pi^{1/2} D_2 = -1,64 \text{ V}$	h_2 21,8 mm 10,4 mm
$\pi^{1/2} D_3 = -1,66 \text{ V}$	h_3 32,2 mm

¹⁾ G. SEMERANO, Giorn. chim. ind. appl. **14**, 608 (1932).

²⁾ Y. RUSCONI, D. MONNIER u. P. E. WENGER, Anal. Chim. Acta **5**, 222 (1951)

Trotz der nicht zu umgehenden Wasserdampfdestillation bedeutet die polarographische Nikotinbestimmung gegenüber der Fällung mit Pikrinsäure, der Standardmethode nach B. PFYL und O. SCHMIDT³⁾, eine erhebliche Zeitersparnis, die besonders für Serienanalysen wichtig ist.

Nikotin gibt in 0,1 m LiCl-Lösung (p_H 6,25 V) konzentrationsproportionale, gut reproduzierbare polarographische Stufen mit einem

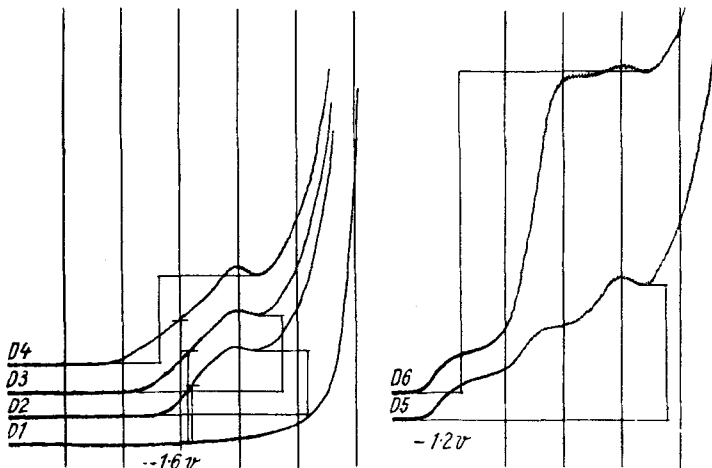


Abb. 2. 40 mg-proz. Nikotintestlösung + 0,01 m HCl

- D₁ 10 cm³ LiCl 0,1 m in H₂O
 D₂ 0,2 cm³ Nikotintestlösung
 D₃ { 0,2 cm³ Nikotintestlösung
 { 0,1 cm³ HCl 0,1 m
 D₄ { 0,2 cm³ Nikotintestlösung
 { 0,2 cm³ HCl 0,01 m
 D₅ { 0,2 cm³ Nikotintestlösung
 { 0,4 cm³ HCl 0,1 m
 D₆ { 0,2 cm³ Nikotintestlösung
 { 0,6 cm³ HCl 0,01 m

Galvanometerempfindlichkeit
 E = 1:50
 Kompensation
 aufgenommen ab -1 V
 Zimmertemperatur

kleinen Maximum, das auf den Diffusionsstrom zurückgeht und deshalb nicht unterdrückt werden muß. (Abb. 1.) Das Halbstufenpotential ist konzentrationsabhängig und liegt

für $0,5 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen (Konz. i. d. Zelle) bei -1,62 bis -1,63 V,
 für $1 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen (Konz. i. d. Zelle) bei -1,64 bis -1,65 V.
 und für $1,5 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen (Konz. i. d. Zelle) bei -1,66 bis -1,67 V.

Die Stufenhöhe entspricht derselben Größenordnung wie die einer Nickellösung gleicher Konzentration. Die Nikotinstufe ist in diesem

³⁾ B. PFYL u. O. SCHMIDT, Z. 54, 60 (1927); 66, 502 (1933).

Leitelektrolyt eine irreversible Reduktionsstufe entsprechend der Konzentrationsabhängigkeit des Halbstufenpotentials.

Durch Hinzufügen von $2 \cdot 0,1 \text{ cm}^3$ $0,01 \text{ m}$ Salzsäure zu Nikotin in 10 cm^3 $0,1 \text{ m}$ LiCl-Lösung wächst die Nikotinstufe etwas an und ihr Halbstufenpotential wird positiver ($-1,63$, $-1,62$ und $-1,60 \text{ V}$). Durch nochmals $0,2 \text{ cm}^3$ $0,01 \text{ m}$ Salzsäure (p_H 3,47) wird aus der einfachen eine dreifache Stufe, die sich auf weitere Zugaben von je $0,2 \text{ cm}^3$ $0,01 \text{ m}$

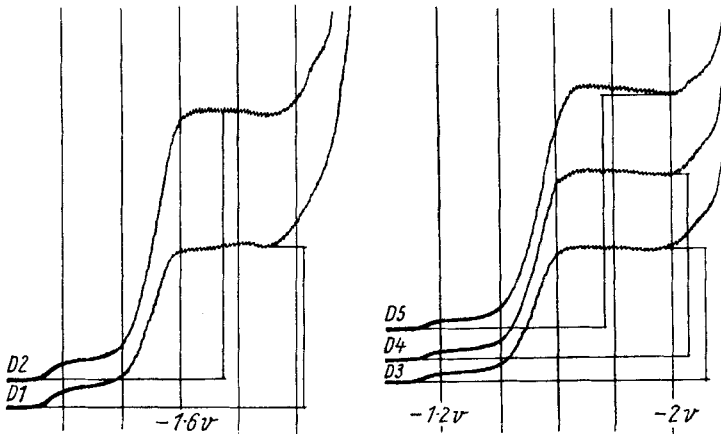


Abb. 3. 40 mg-proz. Nikotintestlösung + $0,01 \text{ m}$ HCl

D_1	$\left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ cm}^3 \text{ LiCl } 0,1 \text{ m in } \text{H}_2\text{O} \\ 0,2 \text{ cm}^3 \text{ Nikotintestlösung} \\ 0,6 \text{ cm}^3 \text{ HCl } 0,01 \text{ m} \end{array} \right\}$	E = 1:100	Kompensation aufgen. ab -1 V Zimmertemperatur
D_2			
D_3	Wiederholung		
D_4	$\left\{ \begin{array}{l} 0,2 \text{ cm}^3 \text{ Nikotintestl.} \\ 1,0 \text{ cm}^3 \text{ HCl } 0,01 \text{ m} \end{array} \right\}$	E = 1:200	
D_5			

HCl in eine konzentrationsproportionale Wasserstoffstufe mit konzentrationsunabhängiger Vorstufe verwandelt (Abb. 2 und 3).

In einem Leitelektrolyten von $0,1 \text{ m}$ wässrigem Lithiumacetat (p_H 7,38) wird durch $0,01 \text{ m}$ Essigsäure aus der ursprünglichen Reduktionsstufe eine wesentlich höhere katalytische Nikotinwelle (mit kleiner Vorstufe), die durch weiteres Zusetzen von $0,01 \text{ m}$ Essigsäure sprunghaft anwächst, die Vorstufe bleibt unverändert. (Abb. 4.)

Für die polarographischen Analysen sind nur die Nikotinstufen in $0,1 \text{ m}$ Lithiumchlorid brauchbar. Sie unterscheiden sich nicht von

denen des Nornikotin und Anabasin, diese Alkaloide können deshalb nicht voneinander getrennt bestimmt werden.

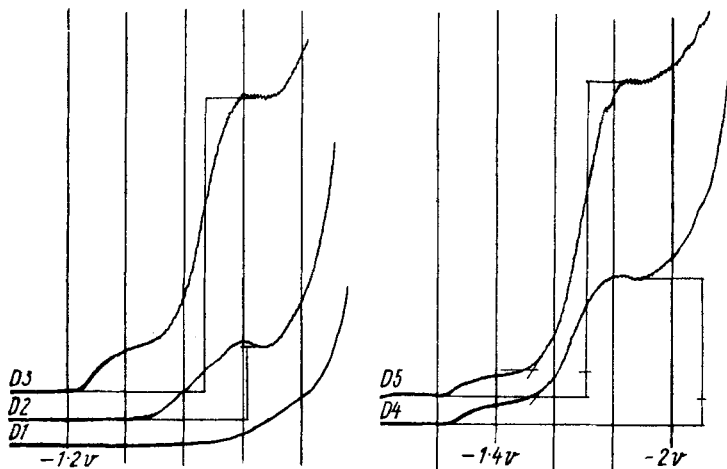


Abb. 4. 40 mg-proz. Nikotintestlösung + 0,01 m CH_3COOH

D_1	10 cm^3 CH_3COOLi 0,1 m in H_2O	} $E = 1:50$	Kompensation aufgen. ab -1 V Zimmertemperatur
D_2	0,2 cm^3 Nikotintestlösung		
D_3	{ 0,2 cm^3 Nikotintestlösung 0,1 cm^3 CH_3COOH 0,01 m		
D_4	Wiederholung		
D_5	{ 0,2 cm^3 Nikotintestlösung 0,2 cm^3 CH_3COOH 0,01 m		

Ausführung der polarographischen Nikotinbestimmung im Tabak

Nach B. PFYL und O. SCHMIDT⁹⁾ werden 10 g Tabak mit 150 cm^3 Wasser gut durchfeuchtet und geschüttelt und nach Zusatz von 50 g Natriumchlorid eine halbe Stunde weitergeschüttelt. Nach Hinzufügen von 2 g mit Wasser angeriebenem Magnesiumoxyd und mehrmaligem Wasserzusatz auf insgesamt 200 cm^3 Wasser wird im Wasserdampfstrom bis nahe zur Marke des als Vorlage dienenden 300- cm^3 -Meßkolbens destilliert, mit Wasser auf 300 cm^3 aufgefüllt und in 100 cm^3 dieses Destillates polarographisch das Nikotin wie folgt bestimmt:

Zu 10 cm^3 einer 0,1 m wäßrigen Lithiumchloridlösung werden im Elektrolysengefäß zweimal nacheinander je 0,2 cm^3 (bei sehr geringen Nikotinmengen 0,4 cm^3) Wasserdampfdestillat und anschließend als Test eine 30–40 mg proz. wäßrige Nikotininlösung zugesetzt. Die geringen Nikotinmengen im Wasserdampfdestillat bedingen eine große Galvanometerempfindlichkeit und dementsprechend einen hohen Ladungsstrom, der zur besseren Auswertung der Stufen soweit kompensiert werden muß, bis er horizontal verläuft. Die polarographischen Kurven werden nach Entlüften mit Wasserstoff bei Zimmertem-

Tabelle I
Nikotin-Wasserdampfdestillate aus dem Institut für Tabakforschung (ohne Normnikotin und Anabasin)

Nr.	I mg %	II mg %	III mg %	IV mg %	V mg %	VI mg %	VII mg %	VIII mg %	IX mg %	X mg %	XI mg %
Nikotingehalt Tabakforschung	37,95	40,48	44,27	37,95	41,74	39,21	29,09	40,48	6,23	7,86	9,00
pol. Nikotingehalte	38,0 36,8 37,3	40,5	44,9 44,4 44,5	37,1 38,0	41,6 42,0 41,5 41,8	40,0 39,4	29,2 31,2	40,5 40,8	6,5 6,2 6,1	7,7 8,2 8,5 8,2	9,2 9,0 9,5 9,1

peratur ab 0 oder -1 V gegen die normale oder gesättigte Calomelektrode (aber nicht gegen Bodenquecksilber) als Bezugselektrode aufgenommen.

Aus den Differenzen der Stufenhöhen mit und ohne Testlösung wird der Prozentgehalt an Nikotin in 100 cm^3 Wasserdampfdestillat nach der Formel

$$\frac{\% \text{ Gehalt Testlösung} \cdot \text{Stufenhöhe Wasserdampfdestillat}}{\text{Stufenhöhe Test}}$$

berechnet (Abb. 5).

Als Elektrolysengefäß wurde ein etwa 20 cm^3 fassendes Glasgefäß mit Bodenablauf sowie kleinen Stutzen für Gaseinleitung und -ableitung, Tropfelektrode und Bezugselektrode verwendet. Die Tropfgeschwindigkeit betrug 1 Tropfen in 2,2 Sek.

Zur polarographischen Messung wurde der bekannte HEYROVSKY-Polarograph mit photographischer Registrierung der Stromspannungskurven benutzt.

In der nebenstehenden Tabelle werden die vom Institut für Tabakforschung nach der Pikrinsäuremethode nach B. PFYL und SCHMIDT³⁾ gefundenen Werte mit unseren polarographisch gemessenen verglichen. Die manchmal auftretenden Unterschiede liegen innerhalb der zulässigen Fehlergrenze (Tab. 1).

Herr Dipl.-Chem. R. MÜLLER vom Institut für Tabakforschung in Dresden⁴⁾ stellte uns liebenswürdigerweise Wasserdampfdestillate verschiedener Tabaksorten zur Verfügung, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen möchten, ebenso wie für die wertvollen Hinweise bezüglich Normnikotin und Anabasin.

⁴⁾ Direktor Dr. C. PYRIKI.

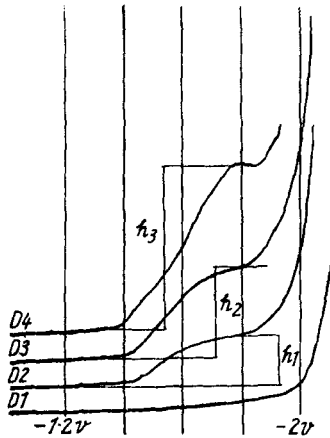


Abb. 5. Nikotinwasserdampfdestillat-Analyse Nr. 11

D_1	10 cm ³ LiCl 0,1 m in H ₂ O	$E = 1:50$
D_2	0,4 cm ³ Wasserdampfdestillat	Kompensation
D_3	0,8 cm ³ Wasserdampfdestillat	aufgen. ab - 1 V
D_4	{ 0,8 cm ³ Wasserdampfdestillat	Zimmertemperatur
	{ 0,2 cm ³ Nikotintest 32,5 mg-proz.	
$h_1 = 9,8$ mm	} 7,7 mm : 2 = 3,85 mm	$\frac{32,5 \text{ mg}\% \cdot 3,85}{14} = 8,95 \text{ mg}\% \text{ Nikotin}$
$h_2 = 17,5$ mm		
$h_3 = 31,5$ mm		

Dresden, Erich-Müller-Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juli 1958.