

Kolloidchemische Untersuchungen über Tabak.

Über ein neues Verfahren zur Entgiftung des Tabakrauches.

Von Prof. Dr. I. TRAUBE und Dr. K. SKUMBURDIS,

Kolloidchemisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 17. Juli 1931.)

Die Frage der Entfernung des Nicotins und der anderen Tabakgifte ist neuerdings immer dringender geworden. Es sei u. a. hingewiesen auf die Vorträge der diesjährigen Hauptversammlung des Vereins deutscher Nahrungsmittelchemiker von P. König in Forchheim, C. Pyriki in Dresden und Petri in Koblenz sowie auf die sich an diese Vorträge anschließende Diskussion¹⁾.

Wir haben uns seit mehreren Jahren mit sehr ernstlichen, den Tabak betreffenden Versuchen beschäftigt, und es sei hier ein kurzer Auszug unserer wesentlichsten Arbeiten wiedergegeben, welche zu einem neuen Verfahren der Entgiftung des Tabakrauches führten, von dem wir annehmen dürfen, daß es den bisherigen Verfahren überlegen ist.

Die bisherigen Verfahren zur Entgiftung des Tabaks bzw. des Tabakrauches kann man folgendermaßen kurz zusammenfassen:

Das aussichtsreichste Verfahren ist die in der neuesten Zeit versuchte Züchtung nicotinfreier Tabake²⁾. In der Tat, wenn es gelingen würde, auf diesem Wege ohne Beeinträchtigung des Aromas und Geschmacks nicotinarmer oder gar nicotinfreier Tabakarten zu gewinnen, und wenn es gelingen würde, derartige Sorten in den Tabakpflanzstätten der verschiedensten Länder einzubürgern, so läge hier ein sehr großer Fortschritt vor. Indessen, selbst bei völligem Erfolg dieser Bemühungen handelt es sich hier um Fragen einer fernen Zukunft. Vor allem ist darauf hinzuweisen, daß kaum weniger wichtig als die Entfernung des Nicotins die Entfernung der gleichfalls giftigen Harz- und Teerprodukte (Brenzöle) ist, welche auch den Geschmack des Tabaks sehr übel beeinflussen (siehe w. u.).

Die Zigaretten, welche in der letzten Zeit aus Tabaksorten hergestellt werden und die besonders nikotinarm sein sollen, könnten als eine teilweise Erfüllung des obigen Verfahrens erscheinen. Dies ist aber nicht ganz zutreffend, denn, abgesehen von dem vielfach keineswegs geringen Nicotingehalt und der Tatsache, daß solche Erzeugnisse nicht allgemein dem Geschmack der Raucher entsprechen, ist der Nicotingehalt des Tabaks nicht allein ein Maß für den Nicotingehalt des Rauchs, da letzterer allzusehr von der Rauchgeschwindigkeit und der Art der Verbrennung abhängig ist.

Die sehr guten Erfolge, welche man bei der Entfernung des Coffeins aus dem Kaffee zu verzeichnen hat, führten schon seit längerer Zeit naturgemäß zu Versuchen, auf ähnlichem Wege dem Tabak das Nicotin zu entziehen. Daß man durch Extraktion keine Erfolge erzielen konnte, ist auf die grundsätzliche Verschiedenheit der beiden Produkte zurückzuführen. In der Tat gelingt es, wie eigene Versuche zeigten, den

Tabak durch langes, vielfach wiederholtes Extrahieren mit Wasser von Zimmertemperatur seines gesamten Gehaltes an oberflächenaktiven Stoffen, zu welchen bekanntlich in erster Linie das Nicotin sowie andere Giftstoffe des Tabaks gehören, zu berauben. Bei Verwendung eines Stalagmometers, für welches die Tropfenzahl für Wasser gleich 53,0 war, zeigten die ersten wäßrigen Extrakte von Tabakblättern die enorm hohe Tropfenzahl 92, nach mehrfach wiederholter Extraktion wurde schließlich die Tropfenzahl = 54,2. Die daraus hergestellten Zigaretten schmeckten indessen vollkommen strohartig, und es zeigte sich, daß sich beim Rauchen ganz erhebliche Mengen neuer oberflächenaktiver Stoffe bildeten. Es ist bekannt, daß solche oberflächenaktive Stoffe von hohen pharmakologischen, in dem vorliegenden Falle giftigen Wirkungen sind, so daß man zwar von einer Entgiftung des Tabaks, aber keineswegs des Tabakrauches sprechen darf.

Der Weg, welcher nach unserer Ansicht allein zum Ziele führen kann, ist gegeben durch die Anwendung geeigneter Adsorptionsmittel.

Der erste Schritt in dieser Richtung war die seit langem versuchte Anwendung von Wattefiltern bzw. mit Eisenchlorid getränkten Wattefiltern, deren Wirkung aber wohl eine reine Filtration und daher äußerst gering war, ebenso wie die Adsorptionswirkungen von Kieselgür, Fullererden usw. Es bleiben daher von den in Frage kommenden starken technischen Adsorbentien übrig: die aktive Kohle und das Silicagel.

Das Kohleverfahren ist Gegenstand des deutschen Reichspatents 375 858. Die aktive Kohle erwies sich aber als ungeeignet, da sie sämtliche über sie geleitete Stoffe, darunter auch die Aromastoffe, im reichlichsten Maße adsorbiert und den Tabakrauch nahezu völlig geschmacklos macht. Schon aus diesem Grunde konnte sich dieses Verfahren nicht einbürgern.

Ganz erhebliche Vorteile bietet dagegen ein gutes Silicagel³⁾, das im Gegensatz zu Kohle ein polares, saures Adsorbens ist und daher in ganz besonders fester Bindung (s. die Versuche mit Hochvakuumdestillaten von Tabak w. u.) die Basen wie Nicotin und die anderen Alkaloide, wie auch Ammoniak, Pyridin usw. adsorbiert. Es adsorbiert aber außerdem jene oberflächenaktiven bzw. grenzflächenaktiven harz- und teerartigen Produkte, welche Thoms unter dem Namen Brenzöle zusammenfaßt, und welche ganz besonders den kratzenden Geschmack

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 44, 551 u. folg. [1931].

²⁾ Vgl. König, ebenda 43, 1035 [1930] und 44, 554 [1931], sowie R. v. Sengbusch, Züchter 3, 33 [1931].

³⁾ D. R. P. 518 903 sowie ausländische Patente und Patentanmeldungen in verschiedensten Ländern, wie Belgisches Patent 363 864, Schweizer Patent 144 841, Italienisches Patent 286 693, Patent in den U. S. A. und in Ägypten, Patentanmeldung in Polen. In Frankreich, wo I. Traube die Priorität nicht wahrgenommen hatte, haben Prof. A. Schaarschmidt und Dr. Hofmeier (Technische Hochschule Berlin) ein im wesentlichen gleichartiges Patent 1½ Jahre nach I. Traubes deutscher Patentanmeldung angemeldet und erhalten.

schlechter Tabaksorten, wie Pfälzer Tabak usw., herbeiführen und sicherlich, indem sie sich als grenzflächenaktive Stoffe in den Lungencapillaren festsetzen, nicht weniger schädlich wirken als das Nicotin. Auch andere Giftstoffe des Tabakrauchs — hierauf kommt es ja an —, wie Methylalkohol, Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd und Cyanverbindungen, werden durch das Silicagel bekanntlich gut adsorbiert.

Man wird nun einwenden, das Silicagel adsorbiere auch aromatische Stoffe des Tabakrauchs. Das ist gewiß richtig, und wenngleich verschiedene Sachverständige und Raucher sehr feiner Tabakfabrikate erklärten, daß Geschmack und Aroma der betreffenden Zigaretten und Zigarren nicht im ungünstigen Sinne beeinflusst wurden, so gibt es andere Raucher, die, insbesondere an ein bestimmtes Aroma gewöhnt, anders urteilen. Indessen, sobald es sich um einen weniger guten oder gar schlechten Tabak handelt — es braucht dies keineswegs nur Pfälzer Tabak zu sein —, so lautet nahezu allgemein das Urteil bekanntester Sachverständiger, daß die Zigarren und Zigaretten den kratzenden Geschmack verlieren, wesentlich milder und dabei doch aromatisch schmecken und einen besseren Tabak vortäuschen. Selbst reiner Pfälzer Tabak wird durch das Silicagelverfahren rauchbar.

Von unseren zahlreichen Versuchsreihen seien nur die folgenden veröffentlicht:

Der Rauch von 5 Zigaretten (Overstolz) wurde mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe mit möglichst gleichmäßiger Geschwindigkeit durch einen kleinen Glasbehälter gesaugt, welcher 10 cm³ Wasser enthielt. Zwischen Zigarette und Glasbehälter befand sich ein kleines horizontales Röhrenstück, welches mit 0,5 g verschiedener Adsorbentien gefüllt war.

Mit Hilfe eines Stalagmometers, dessen Tropfenzahl für Wasser = 36,6 war, wurden die folgenden Tropfenzahlen beobachtet:

Adsorbens	Tropfenzahl
Gaskohle-Norit	37,0
Silicagel	38,8
Kieselgur	43,5
Watte	44,6
Ohne Adsorbens	44,9

Für die folgenden Versuche wurde der Apparat so geändert, daß zwei Adsorptionsgefäße zwischen Zigarette und Pumpe eingeschaltet wurden.

Der Rauch von je 10 Zigaretten (Overstolz) mußte mit annähernd gleicher Geschwindigkeit beide Gefäße durchströmen. In dem ersten, der Zigarette zunächst befindlichen Gefäße befanden sich 10 cm³ $\frac{n}{200}$ Salzsäure, in dem zweiten Gefäß 5 cm³ reines Wasser. In dem Horizontalröhrchen, unmittelbar hinter den Zigaretten befand sich entweder kein Adsorptionsmittel oder 0,5 g eines körnigen Silicagels, die Körner von der Größe einer Linse.

Bei den Versuchen ohne Silicagel waren die Flüssigkeiten stark gelbbraun. In dem ganzen Apparat zeigte sich eine Abscheidung brauner Harze; die Flüssigkeiten zeigten einen unangenehmen Geruch.

Bei den Versuchen mit Silicagel fand keine Harzabscheidung im Apparat statt. Die erste saure Flüssigkeit war fast farblos, die Flüssigkeit im zweiten Apparat völlig farblos. Der Geruch war angenehm, die Silicagelkörner waren außen und im Innern völlig dunkelbraun gefärbt.

Stalagmetrische Messungen:

Tropfenzahl für Wasser = 42,0.

Versuch ohne Silicagel:

Trpf.-Zahl i. 1. Glase = 55,2, nach Alkalisierung m. KOH = 56,7
 „ „ 2. „ = 53,7, „ „ „ = 55,6

Versuch mit Silicagel:

Trpf.-Zahl i. 1. Glase = 46,1, nach Alkalisierung m. KOH = 46,3
 „ „ 2. „ = 44,8, „ „ „ = 44,8

Die Versuche zeigen die außerordentliche Wirkung des Silicagels in bezug auf die Adsorption von Nicotin und anderen grenzflächenaktiven Stoffen; auch die Zunahme der Tropfenzahl nach Alkalisierung bei den Versuchen ohne Silicagel, im Gegensatz zu den Versuchen mit Silicagel, beweist die Entfernung oberflächenaktiver Basen. Daß der Unterschied der Tropfenzahlen bei Alkalizusatz gering ist, hängt mit der parabolischen Art der Adsorptionskurven zusammen.

Verschiedene Arten von Silicagel auch derselben Firma adsorbieren unter Umständen in sehr ungleicher Weise. Es sei daher noch ein zweites Versuchsergebnis veröffentlicht mit einem Silicagel, welches wesentlich weniger gut adsorbiert. Dies zeigte schon der Umstand, daß auch bei Anwendung der gleichen Menge des Gels wie oben die Flüssigkeiten wesentlich gelber waren. Ebenso folgte dies aus den Tropfenzahlen.

Versuch mit Silicagel:

Trpf.-Zahl i. 1. Glase = 47,2, nach Alkalisierung m. KOH = 49,9
 „ „ 2. „ = 47,6, „ „ „ = 47,6

Die Silicagele, mit welchen wir unsere Versuche ausführten, waren uns von der Firma Borsig, von Herrn Dr. Kuno Wolff und von der Erzröst-Gesellschaft in Köln gütigst zur Verfügung gestellt. Das erstere Silicagel stammte von der Silicagel Corporation in Baltimore. — Wieviel Nicotin ein gutes Silicagel aufnehmen kann, zeigte ein Versuch, welcher ergab, daß das betreffende Silicagel 65,7% seines Gewichts an gasförmigem Nicotin adsorbiert.

Die besonderen selektiven Wirkungen des Silicagels auf den Tabakrauch konnten auch auf einem anderen Wege gezeigt werden. Folgende Versuchsreihe sei aus unserer Arbeit herausgegriffen:

Ein Destillat von frischem Tabak, welches bei 100° im Hochvakuum (mittels einer Quecksilber-Hochvakuumpumpe) gewonnen wurde, wurde nochmals über Silicagel fraktioniert destilliert. Der Destillationsapparat war durch Zuschmelzen dicht abgeschlossen, so daß das kleine Kölbchen, das das zu destillierende Hochvakuumdestillat enthielt, sowie das dicht anschließende zum Kühler führende Rohr, in welchem das Silicagel gelagert war, sich in einem Paraffinbad befanden, um Kondensationen beim Silicagel infolge einer Temperaturdifferenz völlig auszuschalten. Die über das Silicagel destillierten Fraktionen wurden auf Geruch, Acidität und Oberflächenspannung untersucht. Der Gehalt des Hochvakuumdestillats an Trockensubstanz wurde durch Trocknen über Phosphoroxyd auf 0,44% ermittelt. Die Reaktion des Hochvakuumdestillats war schwach alkalisch, die Oberflächenspannung war = 94,5 Tropfen (Wasser = 51,0 Tropfen).

Versuch 1. Ohne Silicagel. Alle 4 Fraktionen waren alkalisch, von gleicher konstanter Oberflächenspannung. Der Destillationsrückstand, mit 2 cm³ Wasser aufgenommen, reagierte stark sauer. Geruchdifferenzen waren nicht bemerkbar. Die Farbe aller Destillate war gleichmäßig gelbbraunlich.

Versuch 2. Mit 0,25 g Silicagel. Die über das Silicagel destillierte Flüssigkeit war völlig farblos, die Reaktion der ersten Fraktion war deutlich sauer, der folgenden Fraktionen sehr schwach sauer bzw. neutral. Der mit 2 cm³ Wasser aufgenommene feste Rückstand war stark sauer. Der Geruch der Fraktionen war bemerkenswert. Alle Fraktionen waren aromatisch, die erste am wenigsten, dagegen hatte die zweite einen sehr angenehmen, honigähnlichen Geruch,

welcher auch dem Destillationsrückstand in beiden Fällen eigen war. Das Silicagel hatte eine gelbe Farbe angenommen. Bei Abwesenheit von Silicagel hatten sich an der Stelle im Apparat, wo sich dieses befand, einige Tröpfchen braunes Öl niedergeschlagen.

Die Oberflächenspannung der Destillate bei beiden Versuchen war die folgende:

	Vers. ohne Silicagel	Vers. m. Silicagel
1. Fraktion	85	68
2. Fraktion	85	72,9
3. Fraktion	85	77,2
4. Fraktion	85	78,4
Rückstand	85	85

Diese Ergebnisse führten zu folgenden Schlüssen:

Was die aromatischen Stoffe anbetrifft, so werden bei Beginn der Destillation (1. Fraktion) wahrscheinlich einige vom Silicagel zurückgehalten. Als bald aber nach der Adsorption der stark adsorbierbaren oberflächenaktiven Basen und brenzlichen Stoffe werden die Aromata nach den bekannten Verdrängungserscheinungen vom Silicagel verdrängt und gehen restlos oder zum überwiegenden Teil in das Destillat über, wodurch der stark aromatische Charakter der zweiten Fraktion sowie das fortschreitende Absinken der Oberflächenspannung erklärlich wird.

Die selektive Wirkung des Silicagels durch Adsorption der basischen Stoffe ist aus dem Versuch ohne weiteres ersichtlich. Die schwach alkalische Flüssigkeit wird beim Übergang über Silicagel schwach sauer oder neutral, während, wie aus dem stark sauren Charakter des Rückstandes hervorgeht, größere Mengen von Basen freigemacht und am Silicagel adsorbiert werden.

Versuche mit Kieselgur, Kohle, Aluminiumhydroxyd usw. lieferten keine solchen Ergebnisse, Versuche mit sauren Bleicherden bei weitem nicht so charakteristische.

Nach einer Arbeit aus dem Reichsgesundheitsamt⁴⁾ hängt die Nicotinmenge, welche mit dem Tabakrauch in den Mund des Rauchers gelangt, in hohem Maße von der Geschwindigkeit des Rauchens ab. Je langsamer man eine Zigarette raucht, um so weniger Nicotin durchströmt unverbrannt die Zigarette. Die Nicotinmengen beim Rauchen der gleichen Zigaretten verhielten sich bei wachsenden Geschwindigkeiten wie 0:10:30 usw.

Das sind, wie man erkennt, ganz außerordentliche Differenzen, welche darauf hinweisen, daß man eine Zigarette oder Zigarre mit möglichst geringer Geschwindigkeit rauchen sollte. Es zeigte sich nun, daß eine Zigarette, in welche Silicagel verstreut war (oder auch gewisse andere anorganische Substanzen), aus noch nicht genügend aufgeklärtem Grunde langsamer abbrennt als die gleiche Zigarette ohne Silicagel usw. Hieraus folgt, daß auch nach dieser Richtung der Zusatz von Silicagel günstig auf die im Tabakrauch vorhandene Nicotinmenge einwirkt. Die Rauchgeschwindigkeit einer silicagelhaltigen und nichtsilicagelhaltigen Zigarette verhielt sich etwa wie 2:3.

Endlich sei noch hingewiesen auf die folgende Tabelle, welche zeigt, daß die Qualitäten der Tabakfabrikate im allgemeinen — von den Virginiatabaken abgesehen — den Oberflächenaktivitäten der Tabakfabrikate parallel gehen.

In 2 g Tabak, aus käuflichen Zigaretten hergestellt, wurden bei 21° in gleichen Zeiten mit 40 cm³ Wasser extrahiert, und die Extrakte wurden mit Hilfe eines Stalagmometers untersucht, dessen Tropfenzahl für Wasser = 32,7 war.

In Spalte 1 findet sich die Zigarettenart, in Spalte 2 die Tropfenzahl und in Spalte 3 der die Qualität der Ware charakterisierende Verkaufspreis.

Zigarettenart	Dauer der Extraktion min	Tropfenzahl	Preis in Pfennig
Massary	15	52,6	3
Haus Neuburg Overstolz	15	53,3	5
Haus Neuburg Ravenklau	15	54,0	6
Haus Neuburg Löwenbruck	15	55,2	8
Haus Neuburg Güldenring	15	56,0	10
Nestor Gianacis Darling	30	52,9	6
Nestor Gianacis Lord	30	53,5	8
Remtsma Gidon	30	53,4	4
Remtsma Ova	30	54,4	5
Remtsma Burnu	30	55,2	6
Remtsma Gelbe Sorte	30	55,2	6
Remtsma Schwanenbloem	30	55,5	8
Remtsma Senussi	30	56,3	10
Haus Greiling Schwarz-Weiß	30	52,3	4
Haus Greiling Servus	30	54,3	5
Haus Greiling Typ 5	30	54,1	5
Haus Greiling Regatta	30	54,4	6
Virginia Marke Wills Goldflake	30	48,1	5
Virginia Navy Cut	30	48,0	6
Virginia The three castles	30	47,5	8

Die Oberflächenaktivitäten können als ein annäherndes Maß des im Tabak enthaltenen Aromas angesehen werden, und es ist nun gewiß bemerkenswert, wie sehr im allgemeinen die Tropfenzahl den Qualitäten der Zigaretten parallel geht.

Bei den Virginiatabaken, welche ja ganz andere Tabakarten sind, ist die Menge der aromatischen Stoffe wesentlich geringer und offenbar nicht maßgebend für die Beurteilung der Qualität. —

Zum Schluß sei noch auf frühere Versuche von Traube und Onodera⁵⁾ hingewiesen, welche zeigten, daß Alkaloide katalytisch die verschiedenartigsten Vorgänge, wie Oxydation, Quellung, Gärung usw., in hohem Maße beeinflussen, insofern sie entweder eine Beschleunigung oder Verlangsamung herbeiführten. Hiernach wäre es sehr wohl denkbar, daß das Nicotin auf das Wachstum, auch auf das Aroma und sonstige Qualitäten der Pflanzen eine fermentative Wirkung ausübt, welche nach verschiedenen Richtungen von Bedeutung sein könnte. Es wäre gewiß empfehlenswert, insbesondere Oxydationsversuche in der Abhängigkeit vom Nikotingehalt auszuführen.

Von uns wurden einige Versuche über den Einfluß des Nicotinzusatzes auf das Wachstum von Schimmelpilzen angestellt.

Je 5 cm³ Tabakextrakt (Marke Overstolz) ließ man in Reagensgläsern stehen ohne Nicotinzusatz sowie mit Zusatz von 0,1, 0,2 und 0,4 cm³ Nicotin. Bei Abwesenheit von Nicotinzusatz trat die Schimmelbildung in 24 Stunden ein. Bei Zusatz von 0,1 bzw. 0,2 cm³ wurde dieselbe nach 2mal 24 bzw. 4mal 24 Stunden beobachtet, und bei Zusatz von 0,4 cm³ Nicotin blieb die Pilzbildung ganz aus. [A. 123.]

⁵⁾ Traube u. Onodera, Int. Ztschr. phys. chem. Biol. I, 148 [1914].

⁴⁾ Ztschr. Unters. Lebensmittel 54, 60 [1927].