

Zur Kenntnis des Zigarrenrauches.

Von

J. Habermann und R. Ehrenfeld.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie
der k. k. technischen Hochschule in Brünn.)

(Der Redaktion zugegangen am 5. Juni 1908.)

In drei Mitteilungen in dieser Zeitschrift¹⁾ hat der erste von uns beiden über seine Versuche zur Kenntnis des Zigarren-, Zigaretten- und Pfeifenrauches, sowie zur Kenntnis des Blausäuregehaltes im Zigarrenrauche berichtet. Das Verrauchen eines jeden Tabakproduktes geschah mit Hilfe eines Aspirators, der ein intermittierendes Rauchen in möglichster Natürlichkeit gestattete. Gegenstand dieser Arbeiten war die Ermittlung der Asche, der Feuchtigkeit und des Nicotins in den einzelnen Rauchsorten selbst, des Nicotins, des Kohlenmonoxydes, des Sauerstoffs und der Kohlensäure im Rauche, und schließlich die Bestimmung des Nicotins in den zurückbleibenden Stumpfen. Im Mittelpunkte aller Ergebnisse der ausgedehnten Versuche stand der Nachweis, daß beim intermittierenden Rauchen von Zigarren und Zigaretten nur ein verhältnismäßig kleiner Teil des Nicotins aus dem verrauchten Tabak in den Rauch übergeht. Es erübrigt nunmehr, die damaligen Versuche dahin abschließend zu ergänzen, daß auch der Schwefelgehalt und das Ammoniak im Rauche bestimmt wird; und da es sich ferner bei allen bisherigen Rauchversuchen nur um österreichische Regiezigarren handelte, so möge schließlich noch über einige analoge Versuche mit österreichischen «Spezialitäten» berichtet werden, welche Sorten bekanntlich sehr teuer sind.

In der ersten der obzitierten Mitteilungen wurde (S. 88) das Resultat der qualitativen Prüfung des Zigarrenrauches, so-

¹⁾ Bd. XXXIII, S. 55; Bd. XXXVII, S. 1; Bd. XL, S. 148.

weit es sich auf den Schwefelwasserstoff bezieht, in folgendem zusammengefaßt: «Der Rauch aller untersuchten Zigarrensorten enthält Schwefelwasserstoff. Die Menge desselben ist bei den einzelnen Zigarrensorten allem Anscheine nach verschieden. Die gemachten Beobachtungen gestatten indessen nicht, allgemein zu sagen, daß die billigen Zigarrensorten viel, die teuren wenig Schwefelwasserstoff entwickeln.» Im Anschlusse an diese Bemerkung wurde hinzugefügt, daß unter den im ersten Kondensationsgefäße sich ansammelnden Produkten stets relativ reichliche Mengen von kohlensaurem Ammon sich vorfinden, und daß es daher keineswegs erwiesen sei, daß der nachgewiesene Schwefelwasserstoff als solcher und nicht als Schwefelammonium im Zigarrenrauch enthalten ist, welche letztere Verbindung die bekannte ätzende Wirkung auf die Schleimhäute der Mund- und der Rachenhöhle ausübt. Die Bestimmung des Schwefels in dem Zigarrenrauche hat somit auf Schwefelwasserstoff wie auf Schwefelammonium Bedacht zu nehmen.

Je eine Schwefelbestimmung wurde im Rauch von zehn Zigarren vorgenommen. Der Apparat, mit dem die Zigarren intermittierend verraucht wurden, ist in der obzitierten ersten Abhandlung auf S. 87 abgebildet, dazu der Aspirator auf S. 71. Durch Vorschalten passender Absorptionsflüssigkeiten in den Gefäßen des Rauchapparates konnte mit jeder Schwefelbestimmung eine Ammoniakbestimmung kombiniert werden. In den Ansaugkolben wurde eine kleine Menge an $1/10$ -n-Salzsäure gebracht, so daß das Rohr, welches die Zigarre trägt, nur an seinem unteren Ende benetzt wird und nicht in die Flüssigkeit eintaucht. An den Ansaugkolben schließen sich zwei Waschflaschen mit $1/10$ -n-Salzsäure beschickt, darauf zwei Waschflaschen mit 5-n-Kalilauge (sulfatfrei), der etwas Natriumarsenitlösung vorsichtshalber hinzugefügt wird, um Verlusten an Schwefelwasserstoff durch die großen Mengen der durchgehenden Kohlenensäure vorzubeugen. Nach dem Verrauchen der zehn Zigarren werden die Absorptionsflüssigkeiten sämtlich in den Scheidetrichter gebracht und das stark alkalisch reagierende braune Flüssigkeitsgemisch mit Äther geschüttelt, der beim dritten Aufgießen gänzlich farblos ist. Die nicotinfreie Flüssigkeit wird

abdestilliert und das entbundene Ammoniak durch Zurücktitrieren der vorgeschlagenen Säure ermittelt. Die von der Destillation restierende Flüssigkeit wird mit Salpetersäure übersättigt, Salzsäure hinzugefügt und zur Trockene eingedampft. Nach dem nochmaligen Abdampfen mit Wasser wird die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryumlösung gefällt und das Baryumsulfat gravimetrisch behandelt. Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über die erhaltenen Resultate:

Sorte	g verraucht	% S	% NH ₃	
Kurze	39,01	0,009	0,02	Die Prozent- zahlen für S und NH ₃ sind auf 100 g verrauchten Tabaks berechnet.
	37,62	0,009	0,02	
Portorico	34,19	0,03	0,72	
	29,41	0,01	0,12	
	13,76	—	0,01	
Kuba	52,58	0,02	0,49	
	45,67	0,01	0,09	
	24,51	—	0,07	
Havanna	42,63	0,01	0,07	
	39,34	0,01	0,009	
	19,17	—	0,006	
Operas	44,65	0,009	0,13	
	42,88	0,009	0,02	
	20,51	—	0,00	
Trabuco	35,13	0,01	0,01	
	35,53	0,01	0,10	
	17,16	—	0,01	
Britannica	50,90	0,01	0,03	
	50,49	0,007	0,06	
	25,78	—	0,02	

Hierzu sei bemerkt, daß die Zigarren nach 5—6tägigem Lagern an trockenem, staubfreiem Orte bis auf Hundertel Gramme eingewogen wurden; genau in der gleichen Art erfolgte die Rückwägung der unverrauchten Stumpfe. Wie die Tabelle lehrt, sind die Prozentzahlen für den Schwefel von so ziemlich befriedigender Übereinstimmung. Sie schwanken bei den ver-

schiedenen Sorten in den Grenzen von 0,007—0,03%, wobei bemerkenswerterweise die «Kurzen», die billigste Sorte, einen sehr geringen Schwefelgehalt im angesaugten Rauche aufweisen. Wenn auch die obzitierte Voraussage auf Grund qualitativer Beobachtungen von der Verschiedenheit der Schwefelmenge im Rauche der verschiedenen Zigarrensorten somit auf dem Boden quantitativer Beobachtungen sich erfüllt hat, so ist doch diese Verschiedenheit von Sorte zu Sorte viel zu wenig weitgehend, als daß der Schwefelgehalt im Rauche einen Maßstab für die Güte der einzelnen Sorten, namentlich in hygienischer Beziehung bilden könnte. Man wird vielmehr von der Wirklichkeit nicht allzu weit abweichen, wenn man annimmt, daß der Schwefelgehalt des Rauches sämtlicher Zigarrensorten nur wenig um 0,02% schwankt. Im Gegensatze hierzu sind die Abweichungen in den Prozentzahlen für das Ammoniak so durchgreifende, daß von einem einheitlichen Bilde über den Gehalt des Rauches an Ammoniak¹⁾ nicht mehr die Rede sein kann. So weist beispielsweise der Rauch von fünf Operas das eine Mal kein Ammoniak auf, das andere Mal enthält der Rauch von zehn Operas 0,13% Ammoniak. Oder es liefert der Rauch von fünf Portoricos das eine Mal 0,01% Ammoniak, das andere Mal sind in dem Rauche von zehn Portoricos 0,72% Ammoniak enthalten. Als Produkt der trockenen Destillation im Laufe der langsamen Verbrennung der Zigarren schwankt das Ammoniak in seinem prozentuellen Anteile innerhalb so weiter Grenzen, daß alle Bemühungen, den Rauchprozeß im Apparate von Sorte zu Sorte durch Vorschalten gleicher Flüssigkeitsmengen, Regulieren des Abtropfhahnes am Aspirator, so gleichmäßig als möglich zu gestalten, hierin keinen Wandel schufen. Da nun alle anderen wesentlichen Bestandteile im Rauche wie in den Tabaksorten selbst mit ziemlicher Regelmäßigkeit zu bestimmen sind, so kann, mit weiterer Bedacht- nahme auf die Exaktheit der Ammoniakbestimmungsmethode, diese so weitgehende Unregelmäßigkeit in den Prozentzahlen

¹⁾ Wie aus der Rubrik «g verraucht» ersichtlich, wurden je zwei Ammoniakbestimmungen mit zehn, je eine mit fünf Zigarren vorgenommen.

für Ammoniak innerhalb der einzelnen Sorten nur der Verschiedenheit des Rauch- und Abschwelprozesses in der einzelnen Zigarre zugeschrieben werden.

Weitere Schwefelbestimmungen werden nach der gleichen gravimetrischen Methode wie früher in dem Rauche der vier folgenden österreichischen «Spezialitäten» vorgenommen. Die Bestimmung des Ammoniaks wurde nicht mehr durchgeführt, dafür jedoch die Schwefelbestimmung mit der Bestimmung des Nicotins im angesaugten Rauche kombiniert. Die Waschflüssigkeiten waren die gleichen wie in den bisherigen Versuchen. Sie wurden nach beendigtem Verrauchen von jedesmal fünf Zigarren in den Scheidetrichter gespült, und aus dem resultierenden, stark alkalischen Flüssigkeitgemische das Nicotin durch Ausschütteln mittels Äther extrahiert. Nach dem vorsichtigen Abdestillieren des Äthers wurde mit $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge versetzt und das Nicotin im Wasserdampfströme abdestilliert. In je 100 ccm des Destillates wurde unter Verwendung von Methylorange eine Titration mit $\frac{1}{10}$ -n-Säure vorgenommen, und dieser Vorgang so lange fortgesetzt, bis zum Farbenumschlage nur noch 0,1 ccm der Säure erforderlich war. Mit den zum Verrauchen bestimmten Zigarren wurde gleichzeitig die Feuchtigkeitsbestimmung durch Trocknen der Zigarren bei 100° C., sowie die Aschenbestimmung durch sorgfältiges Sammeln der beim Rauchprozess resultierenden Asche durchgeführt. In den restierenden Stumpfen, sowie in einer gesonderten Partie Zigarren, wurde das Nicotin nach der Methode von Kissling¹⁾ bestimmt. Die nachfolgende Tabelle enthält die Resultate.

Was zunächst den Schwefelgehalt betrifft, so bewegt er sich auch bei den teuren «Spezialitätensorten» in ähnlichen Grenzen wie bei den in der vorigen Tabelle angeführten gewöhnlichen Sorten österreichischer Regiezigarren. Man dürfte von der Wirklichkeit nicht abweichen, wenn man den Durchschnitt des Schwefelgehaltes im angesaugten «Spezialitäten»-Rauche zu 0,015% ansetzt, um den die Prozentzahlen in den

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chem., Bd. XXI, S. 64, 1882.

Sorte	g ver- raucht	% Ni- cotin im Rauch	% S im Rauch	% Nicotin in den Stumpfen	% Nicotin in den Zigarren	% Feuch- tigkeit im Mittel ¹⁾	% Asche im Mittel ²⁾
Conchas	15,45	0,10	0,01	4,20	1,05	5,78	22,20
	15,68	0,12	0,01	4,63	1,02		
Regalia chica	16,54	0,10	0,01	3,46	1,53	6,16	23,48
	16,76	0,15	0,01	3,22	1,52		
Perfectos	24,41	0,05	0,01	4,42	1,12	6,48	20,91
	23,18	0,09	0,02	3,58	1,22		
Predilectos	19,98	0,00	0,01	4,42	1,09	7,65	22,15
	20,64	0,00(7)	0,01	4,71	1,07		

einzelnen Fällen um geringes schwanken. Interessante Vergleiche ergeben sich bezüglich des Verhältnisses zwischen Nicotin im angesaugten Rauche einerseits und Nicotin in den Zigarren und in den Stumpfen andererseits, ferner wenn die betreffenden Nicotinwerte mit den korrespondierenden Werten für die gewöhnlichen Sorten der österreichischen Regiezigarren verglichen werden. Der Nicotiningehalt liegt in den vier untersuchten «Spezialitäten»-Sorten zwischen 1,03% und 1,52% im Mittel. Nach Tabelle IV (S. 81) der ersten von den eingangs zitierten Abhandlungen weist die Britannicazigarre den niedrigsten Nicotiningehalt mit 1,29% auf, die Virginier den höchsten mit 3,99%, während die Nicotiningehalte aller anderen gewöhnlichen Zigarrensorten zwischen diesen beiden Werten liegen. Von dem Nicotiningehalt der «Spezialitäten»-Sorten findet sich nun in dem angesaugten Rauch der Predilectos so gut wie nichts vor, während bei den übrigen drei Sorten der Nicotiningehalt im angesaugten Rauche im Mittel zwischen 0,07% und 0,12% liegt.

Von dem gesamten Nicotiningehalt der «Spezialitäten»-Zigarren gehen somit bei den drei in Betracht kommenden

¹⁾ Aus je drei Bestimmungen.

²⁾ Aus dem Aschengehalt von je fünf Cigarren berechnet.

Sorten 6,7—7,8⁰/₀, oder $\frac{1}{15}$ — $\frac{1}{12}$ in den angesaugten Rauch über. Es ist nun höchst bemerkenswert, daß nach der Zusammenstellung auf S. 114 der ersten von den eingangs zitierten Mitteilungen bei den gewöhnlichen Zigarrensorten — abgesehen von der Brasil-Virginier, die 67⁰/₀ oder $\frac{2}{3}$ ihres mittleren Nicotingehaltes in den angesaugten Rauch entsendet — 17⁰/₀ bis 33⁰/₀, oder $\frac{1}{6}$ — $\frac{2}{6}$ des mittleren Nicotingehaltes in den angesaugten Rauch übergehen. Im Maximum gehen bei den «Spezialitäten»-Sorten $\frac{1}{12}$, bei den gewöhnlichen Sorten (die Brasil-Virginier ausgenommen) aber $\frac{4}{12}$ des Nicotins der Zigarre in den angesaugten Rauch über. Unter allen toxikologisch in Betracht kommenden Stoffen des Tabakrauches ist das Nicotin der wichtigste, gegen welchen Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, Blausäure und Pyridin gänzlich zurücktreten. Die Symptome der akuten Tabakrauchvergiftung decken sich im allgemeinen mit denen der akuten Nicotinvergiftung, auch die ermittelten Absorptionsgrößen des Nicotins aus dem Rauch passen sehr gut zu dem, was vom Standpunkte der Toxikologie aus zu erwarten war.¹⁾ Alle Bedingungen, welche die in der Zeiteinheit absorbierte Nicotinmenge vergrößern, lassen das Rauchgut giftiger erscheinen. Angesichts dieser Tatsachen erscheint nun die Predilectos als geradezu ideale Zigarre, welcher von den übrigen drei «Spezialitäten»-Sorten die Perfectos am nächsten kommt. Hierbei ist es nun von großem Interesse, daß die «Spezialitäten»-Sorten im allgemeinen als sehr «schwere» Zigarren gelten, die dem Ungewohnten den Geschmack der stärksten der österreichischen Regie-Zigarren, der «Virginier» einflößen. Namentlich ist der brennende Geschmack, den die Spezialitäten-Sorten in der Mundhöhle hervorrufen, ganz charakteristisch. Es ist ja im übrigen eine mit den praktischen Raucherfahrungen im besten Einklange stehende Tatsache, daß Zigarren von gleichem Nicotingehalt verschieden «schwer» empfunden werden, daß nicotinreiche Zigarren öfters «leichter» empfunden werden als nicotinärmere.

¹⁾ Lehmann, Münchner medicin. Wochenschrift, Bd. LV, S. 723 (1908).

Wenn nun das Nicotin der praktisch einzig in Betracht kommende giftige Stoff des Tabakrauches sein soll, so wäre der Widerspruch zwischen Nicotingehalt und so verschiedenartiger «Schwere» der Zigarre unlöslich.¹⁾ Und es erscheint die Möglichkeit daher nicht ausgeschlossen, daß sich das, was wir bisher als «Nicotin» aus dem Rauch isoliert haben, doch noch als ungleichmäßige Mischung mehrerer Stoffe herausstellt, die erst trennbar werden, wenn enorme Rauchmengen verarbeitet werden.

Parallel mit dem Übergang einer relativ so geringen Menge an Nicotin in den angesaugten Rauch verläuft die starke, vermehrte Anhäufung von Nicotin, respektive Stickstoffbasen in den Stumpfen. Während nach den Untersuchungen in der ersten von den eingangs zitierten Abhandlungen (S. 113) die Zunahme der Stickstoffbasen in den Stumpfen der gewöhnlichen Zigarrensorten zwischen 16—118%, bezogen auf den mittleren Nicotingehalt der Zigarre, sich bewegt, vermehrt sich der Anteil der Stickstoffbasen in den Stumpfen der «Spezialitäten»-Sorten, auf ihren mittleren Nicotingehalt berechnet, um 118—325% im Mittel und zwar:

Conchas	325 %
Regalia chica	118 »
Perfectos	241 »
Predilectos	323 »

Unter den gewöhnlichen Zigarrensorten findet bei den Zigarren mit dem größten mittleren Nicotingehalte (Regalitas und Virginier) eine auffallend geringe Anhäufung der Stickstoffbasen in den Stumpfen statt, während sie bei den zwei nicotinarmen Sorten (Britannica und Brasil-Virginier) eine ganz bedeutende ist. Da nun Form und Bau von Regalitas und Virginier einerseits und Britannica und Brasil-Virginier andererseits durchwegs verschieden sind, so wurde der Schluß gezogen, daß weder die Wickelung der Zigarre noch ihr Nicotingehalt, sondern ihr Gehalt an Eiweißstoffen als Hauptfaktor die Anhäufung von Stickstoffbasen in den Stumpfen beeinflusse. Dieser Schluß muß nun auch auf die «Spezialitäten»-Sorten übertragen werden.

¹⁾ Lehmann, a. a. O.

Wenn auch Form und Bau dieser Zigarren nicht so weit verschieden ist wie bei den gewöhnlichen Sorten, so ist doch ihr Nicotingehalt im großen und ganzen nicht allzu verschieden, während die Anhäufung von Nicotin, respektive von Stickstoffbasen, nebst ihrer absoluten Größe sehr weite Grenzen einnimmt. Es ist jedenfalls sehr beachtenswert, daß die «Spezialitäten»-Sorten mit der kräftig kondensierenden und absorbierenden Wirkung ihrer Stumpfen als «scharf» empfunden werden, d. h. heftige Reizsymptome an Zunge, Rachen und Stimmbändern auslösen. Zum Schlusse sei bemerkt, daß die «Spezialitäten»-Sorten in bezug auf Asche und Feuchtigkeit den gewöhnlichen Sorten gegenüber keinen bemerkenswerten Unterschied darbieten. Der Aschengehalt bewegt sich bei den gewöhnlichen Sorten zwischen 5,64—7,27%, bei den «Spezialitäten»-Sorten zwischen 5,78—7,65%; der Aschengehalt ist für die ersteren Sorten 16,4—22,1%, für die letzteren 20,9—23,4%.

Zusammenfassung.

1. Der Schwefelgehalt im angesaugten Rauche der gewöhnlichen österreichischen Zigarrensorten beträgt im Durchschnitt 0,02% auf das Gewicht der lufttrockenen Zigarre berechnet. Bei den österreichischen «Spezialitäten»-Sorten sinkt dieser Durchschnittswert auf 0,015% herab. Nach einer älteren Arbeit von Vogel und Reischauer¹⁾ beträgt der Schwefelwasserstoffgehalt im Tabakrauche 0,03% (auf das Gewicht des verrauchten Tabaks) bezogen. Dieser Schwefelgehalt ist von Sorte zu Sorte viel zu wenig verschieden, als daß er einen Maßstab für die Güte der Zigarre abgeben könnte.

2. Der Ammoniakgehalt ist im angesaugten Rauche jeder einzelnen Zigarre viel zu schwankend, als daß ein einheitlicher Durchschnittswert für den Ammoniakgehalt anzugeben wäre.

3. Mit Rücksicht auf den Umstand, daß das Nicotin der einzige toxikologisch in Betracht kommende Stoff im angesaugten Rauche ist, sind die österreichischen «Spezialitäten»-Sorten auf den ersten Blick zwar hygienisch fast ideale Zigarren,

¹⁾ Dinglers polytechn. Journ., 1858, Bd. CXLVIII, S. 231.

sie werden jedoch als «schwere» Sorten empfunden aus Ursachen, die sich vorläufig unserer Kenntnis noch entziehen.

4. Sehr bemerkenswert ist die stark vermehrte Anhäufung von Stickstoffbasen in den unverrauchten Stumpfen der «Spezialitäten»-Sorten, eine Erscheinung, die mit dem Eiweißgehalt der betreffenden Tabaksorte im engsten Zusammenhange stehen dürfte. Im Prozentgehalt an Feuchtigkeit und Asche bieten die «Spezialitäten»-Sorten¹⁾ den gewöhnlichen Sorten österreichischer Regie-Zigarren gegenüber keinen bemerkenswerten Unterschied.

¹⁾ Der Preis der verrauchten «Spezialitäten»-Sorten bewegt sich zwischen 30 bis 60 Heller per Stück.
