

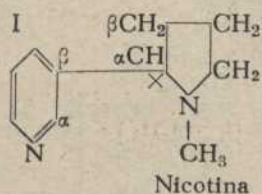
QUIMICA

Química i bioquímica del tabac¹

És ben segur que existeixen molt poques substàncies de les que l'home empra per al seu plaer, que presentin una munió tan considerable de qüestions científiques per resoldre com el tabac. És, naturalment, impossible tractar en una sola conferència de totes les disciplines que es relacionen amb la investigació del tabac. Ens limitarem, doncs, a exposar la seva química i bioquímica, i no cal dir que el temps és massa curt per a donar una biografia sencera de la qüestió; d'aquí que tractarem, només, dels més importants de tots els treballs publicats els darrers anys. De les altres ciències, especialment de la botànica i de la farmacologia, només en parlarem quan ens puguin facilitar la comprensió del que anem a dir.

A manera d'introducció, cal fer notar que existeixen a Amèrica, des de fa bastants anys, laboratoris dedicats exclusivament a la investigació científica del tabac. També a Alemanya s'ha entès que la importància que té el tabac en l'economia del poble i en la seva higiene, reclama que la investigació científica d'aquesta planta i dels seus productes es faci amb l'ajuda oficial, i per això s'ha fundat, fa dos anys, a Forthheim, prop de Kalsruhe, el *Tabakforschungsinstitut für das Deutsche Reich*. Aquest Institut es dedica, principalment, a l'estudi de l'aclimatació de les plantes del tabac i té l'obligació de contestar les qüestions que li presentin els "pràctics". També els laboratoris de les escoles superiors i els altres Instituts tenen magnífiques ocasions de treballar en l'estudi científic del tabac.

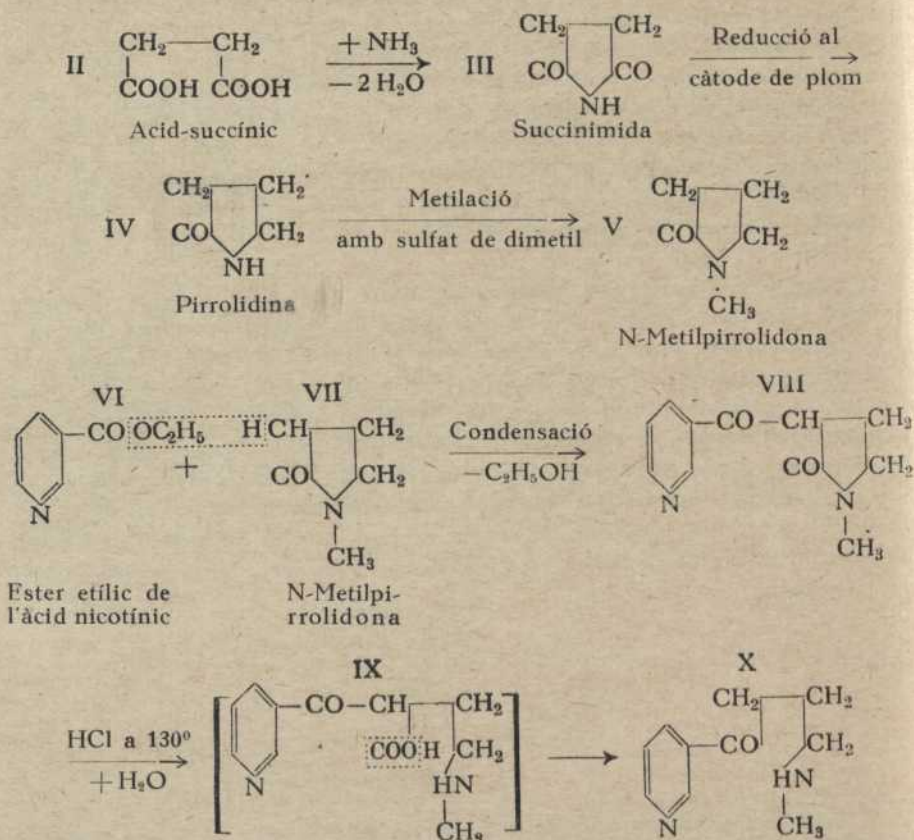
El tabac per a fumar prové, principalment, de tres espècies de Nicotina: *Nicotiana tabacum*, *Nicotiana glauca* i *Nicotiana glauca*. Les plantes tabaqueres, com succeeix amb les altres solanàcees, contenen grans quantitats d'alcaloides, la major part d'ells líquids, i tots ells, al menys fins on arriben avui els nostres coneixements, lliures d'oxigen. És cosa sabuda que els alcaloides líquids no acostumen a contenir oxigen; recordem, per exemple, la conina. Els alcaloides del tabac es troben units a àcids, quasi sempre a l'àcid malònic i a l'àcid cítric. La base vegetal més important és la nicotina, substància estudiada químicament i farmacològicament en totes les direccions. La seva constitució es coneix des del començ del segle, gràcies als treballs de PINNER i PICTET. El primer d'aquests dos investigadors ens donà, per primera vegada, la fórmula vertadera²:



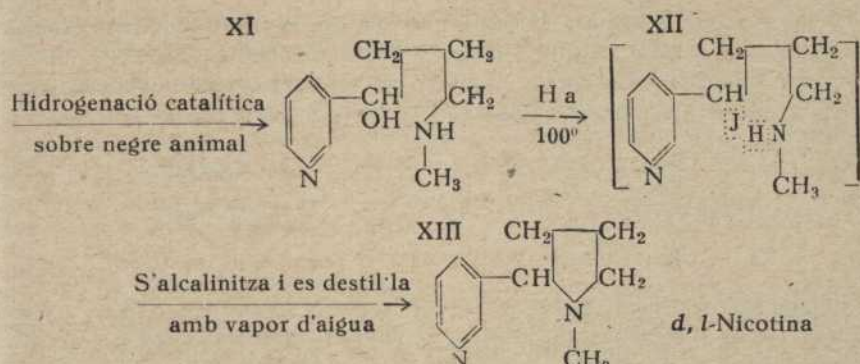
¹ Maximilian EHRENSTEIN, conferència llegida pel seu autor en la 354 sessió de la Societat de farmacèutics alemanys, que tingué lloc a Berlín el 25 d'abril de 1930; ha estat publicada en els *Archiv der Pharmazie*, núm. 6, pàgs. 430-443. Per a la bibliografia antiga vegeu: KISSLING, "Handbuch del Tabakkunde", Berlín, 1925.

² *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 37, 1225 (1904).

Conté un anell piridínic afegit, per la posició β respecte de l'àtom de nitrogen, a un nucli pirrolidínic; el grup pirrolidínic suporta en l'àtom de nitrogen un grup metílic, i la seva unió es realitza per l'àtom α de carboni. Aquest àtom α de carboni és asimètric i, per tant, és possible l'estereoisomeria; efectivament, es coneix la nicotina dextrògira i la levògira. La barreja d'aquests dos isòmers òptics, a parts iguals, ens dona la forma racèmica. La nicotina de la naturalesa és levògira. Per síntesi és possible d'obtenir la nicotina racèmica, la qual, mitjançant les seves sals tàrtriques es pot desfer en els seus components dextrògirs i levògirs. La fórmula levògira que s'obté d'aquesta manera és totalment idèntica amb la natural. Farmacològicament resulta ésser molt interessant el fet que la toxicitat de la nicotina natural levògira sigui dues i fins tres vegades més grossa que la de la forma dextrògira. PICTET assolí, per primera vegada, la síntesi de la nicotina i aquesta síntesi, que és d'un alt interès científic, a causa de la seva complicació, té un migrat valor pel que respecta a la constitució de la nicotina. En canvi, fa dos anys, el conegut investigador dels alcaloides SPATH, ens dona una nova síntesi que ajuda molt a la comprensió de l'estructura de la nicotina: ^a.

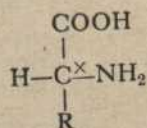


^a Ber. Dtsch. Chem. Ges., 61, 327 (1928).



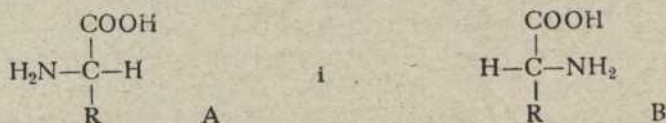
Els productes VI i VII són fàcils d'obtenir. El VI es forma per esterificació de l'àcid piridin-2-carbònic, que és l'anomenat àcid nicotínic, perquè és possible obtenir-lo per oxidació de la nicotina, per bé que sigui coneguda i fàcil la seva síntesi; d'aquesta manera, entra a la molècula el nucli pirrolidínic de la nicotina. El cos VII, o sigui la N-metil-pirrolidona, s'obté partint de la Succinimida (III) per la seva reducció en el càtode de plom i metilació amb el sulfat dimetilic (V. VII). La síntesi de la nicotina, pròpiament dita, s'esdevé de manera fàcil i clara: els cossos VI i VII es condensen amb separació d'alcohol (VIII). El producte que en resulta, tractat per l'àcid clorhídric i per addició d'una molècula d'aigua desfà el seu pentagon, el qual en trencar-se, origina el cos intermig IX que és un àcid cetònic inestable, que perd desseguida CO₂ i es forma el cos X. Aquesta amino-cetona, per hidrogenació catalítica es transforma en l'amino-alcohol XI, el qual, per l'acció de l'àcid iodhídric, canvia el seu grup OH pel iode (XII). Aquest producte iòdic no s'isola, sinó que tan aviat com s'acaba la descomposició de l'àcid iodhídric, s'alcalinitza i separant-se àcid iodhídric es clou l'anell i s'obté la nicotina racèmica que és destil·lada amb vapor d'aigua i desdoblada en els seus components, tal com hem dit.

Darrerament, ha estat possible aprofundir els coneixements sobre l'estructura de la nicotina levògira natural. Temps ha que es suposava que la formació dels alcaloides en les plantes tenia alguna cosa a veure amb el metabolisme de les albúmines; amb tot, fins ara no s'havien formulat hipòtesis relacionades amb casos particulars. En escalfar les albúmines amb àcid clorhídric, es separen els seus grups fonamentals, o siguin els anomenats amino-àcids "naturals" que mostren tots activitat òptica i contenen la següent ordenació de llurs grups químics:

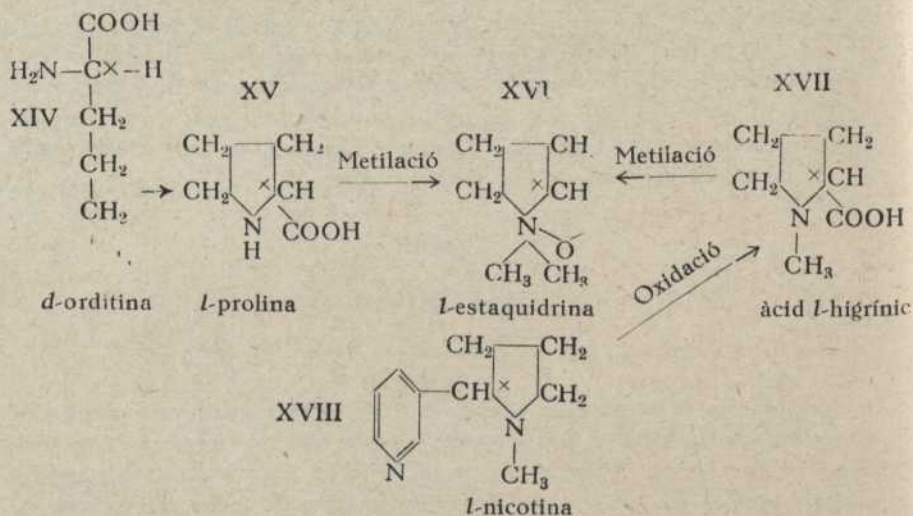


en la qual fórmula R és un reste orgànic variable, particular de cada amino-àcid. El C^x és un àtom asimètric; són, per tant, possibles dos estereoisòmers, l'un d'ells dextrògir i l'altre levògir. D'ells, només un es forma en la naturalesa; cada un dels amino-àcids naturals pot girar el pla de la llum polaritzada en un sentit; però ex-

clusivament en un sol sentit, el que no vol dir que no existeixin en la naturalesa àcids d'aquesta mena dextrògirs i levògirs. Per a facilitar la comprensió dels estereoisòmers possibles, és a dir, dels isòmers dins de l'espai, podem projectar, seguint una idea d'Emil FISCHER damunt del pla els diferents grups d'aquesta manera:



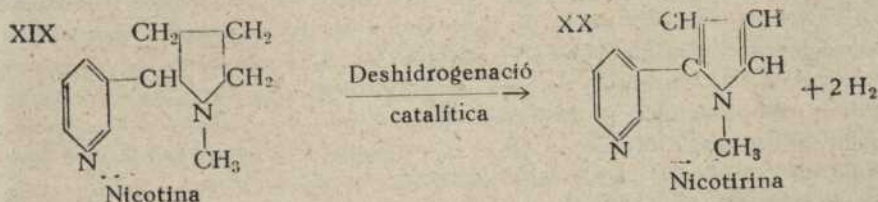
Encara avui no tenim cap mètode científic que ens permeti dir d'antuvi quina de les dues formes isomèriques d'un compost es formarà. Però ho podem preveure d'una manera relativa; per exemple, podem decidir si dos amino-àcids òpticament actius (que es diferencien pel reste R) tenen una estructura anàloga en el carboni asimètric. Perquè quedi més clar el que diem, podem admetre que un amino-àcid natural qualsevol té la configuració A. Si ara tractem per via química aquest amino-àcid natural i aconseguim transformar-lo, per canvi del grup R, en un altre amino-àcid natural amb totes les seves propietats característiques (mateix sentit i valor del desviament del pla de la llum polaritzada), podem suposar, molt lògicament, que ambdós amino-àcids tenen disposats llurs grups segons el tipus A. Tingui's en compte, però, que les reaccions químiques han d'ésser triades de tal manera, que mai no puguin produir un canvi de lloc en els grups respecte de l'àtom de carboni asimètric (l'anomenada transposició de WALDEN). Així, les investigacions de KARRER i altres investigadors ens han demostrat que els amino-àcids alifàtics naturals tenen en l'àtom de carboni asimètric la mateixa configuració, essent indiferent que girin la llum polaritzada a la dreta o a l'esquerra. A aquesta casta d'amino-àcids pertany, entre altres, la *d*-ornitina (XIV). Amb la col·laboració de KARRER⁴ hem pogut transformar, per via química, aquesta ornitina natural en la *l*-prolina (XIV → XV). La *l*-prolina ço és, l'àcid *l*-pirrolidín- α -carbònic pertany, també, als productes que resulten del desdoblament de les albúmines.



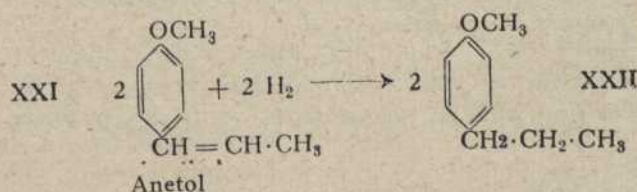
⁴ *Helv. chim. Acta*, 9, 326 (1926).

Tenim, doncs, en la prolina natural l'ordenació estèrica dels grups en el carboni asimètric, anàlogament disposada que en els amino-àcids alifàtics naturals. La prolina natural, per metilació, es pot transformar en la *l*-estaquidrina, que és una base que també existeix en la naturalesa ⁶. Ja hem dit que per l'oxidació de la nicotina es forma l'àcid nicotínic, això és, l'àcid piridin- β -carbònic. Amb l'ajuda d'una hàbil tècnica de laboratori, KARRER ⁷ aconseguí portar l'oxidació de la nicotina tot just fins a arribar a desfer el nucli de la piridina, servant, però, intacte l'anell pirrolidínic (XVIII \rightarrow XVII). Es forma l'àcid *l*-higrínic; per tant, l'activitat òptica es manté igual, malgrat el procés oxidant. Aquest àcid *l*-higrínic, per metilació es pot tornar a convertir en la *l*-estaquidrina. Tenim, d'aquesta manera, una sèrie estèrica completa de substàncies d'estructura anàloga que enclou, per una banda, productes resultants del desdoblament d'albúmines i, per l'altra, la base vegetal *l*-estaquidrina, i l'alcaloide vegetal *l*-nicotina. Aquesta determinació és extraordinàriament important, perquè, per primera vegada, s'ha pogut veure com els productes que es formen en el desdoblament de les albúmines tenen anàloga estructura dins l'espai a la d'un alcaloide vegetal. La suposició que el metabolisme de les albúmines estava relacionat amb la formació d'alcaloides en les plantes recolza, des d'ara, en un suport important.

Podem parlar, encara, de dos treballs que fan referència a la deshidrogenació catalítica de la nicotina; per l'acció d'aquest procés, es separen dos mols d'hidrogen, i l'anell pirrolidínic passa a ésser un nucli pirròlic, amb ço que s'obté la nicotirina. (XIX \rightarrow XX).



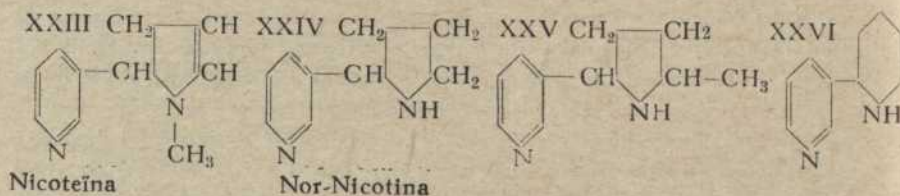
Aquesta deshidrogenació s'assoleix passant vapors de nicotina damunt asbest platinat ⁸; es desprèn, així, hidrogen gasós. La reacció té lloc sense dificultat. Com és natural, s'arriba al mateix resultat, per bé que el rendiment sigui dolent, quan es fa bullir una solució de nicotina en toluol que contingui, també, anetol (XXI \rightarrow XXII) ⁹. En aquest cas l'hidrogen no es desprèn a l'estat de gas, sinó que s'afegeix a la doble unió de l'anetol, que ací funciona com acceptor d'hidrogen, en el sentit que dona a aquest terme la teoria de WIELAND sobre la deshidrogenació.



PERTENEC A LA BIBLIOTECA DEL ATENEU BARCELONÉS

⁶ ENGELAND, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 42, 2965 (1900).
⁷ *Helv. chim. Acta*, 8, 364 (1925).
⁸ WIBAUT i OVERHOFF, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 47, 935 (1928).
⁹ AKABORI i SUZUKI, *Proceed. Imp. Acad. Tokyo*, 5, 255 (1929).

Tractarem, ara, dels alcaloides secundaris del tabac, de la investigació sistemàtica dels quals el Prof. EHRENSTEIN es preocupa de fa algun temps. La quantitat llur oscil·la entre 2 i 5 %, referits a la quantitat de nicotina. D'entre els alcaloides líquids secundaris, el més estudiat és la nicoteïna ⁹, que és, també, el més fàcil d'isolar. Sobre la seva puresa semblava no haver-hi dubte, ja que es tracta d'un líquid que té un punt d'ebullició ben definit. Segons PICTET ¹⁰, la seva fórmula és la XXIII, que, com es pot veure, es diferencia de la nicotina per la doble unió que mostra l'anell pirrolidínic.



Fonamentant-se en fets la discussió dels quals portaria massa lluny, l'autor expressa els dubtes que tenia sobre la identitat química de la nicoteïna, dubtes que l'experimentació ha confirmat, ja que li ha estat possible obtenir d'ella dos alcaloides perfectament definits. El camí petjat per a destriar-los es basa en la formació de dos dipicrats ben cristallitzats. Les dues bases tenen un punt d'ebullició tot just diferenciat per pocs graus. La determinació de la constitució d'aquests nous alcaloides està bastant avançada. D'un d'ells es pot donar per segura la fórmula de constitució XXIV, en la qual un grup metil d'un dels àtoms de nitrogen de la nicotina es troba substituït per hidrogen. S'ha anomenat aquest alcaloide *Nor-nicotina*, seguint la consuetud d'anomenar bases *Nor* aquelles que tenen substituït el grup metílic unit al nitrogen per un àtom d'hidrogen. L'altre alcaloide secundari és isòmer amb la nicotina, amb la diferència que no conté el grup metílic a l'àtom de nitrogen. Pels resultats que, per ara, han donat els estudis fets, podem dir que es tracta d'un cos del tipus XXV o XXVI i que la darrera fórmula és la més versemblant. EHRENSTEIN té l'esperança de poder acabar aviat la determinació de l'estructura d'aquest alcaloide. Aquests resultats vénen a demostrar que la fixesa del punt d'ebullició no és una dada prou segura per a determinar si es tracta o no d'un cos definit. Serà prudent posar, per ara, en dubte l'existència dels altres alcaloides secundaris del tabac, menys definits que la nicoteïna. Ocupat en l'isolament i estudi d'altres alcaloides d'aquest grup, l'esmentat autor espera poder-ne donar aviat clàries ¹¹.

Com a complement al que acabem de dir, recordem que fa tres anys els autors francesos POLONOVSKI (Max i Michel) ¹², aconseguiren, per via química, transformar la nicotina en nor-nicotina. És probable, però, que llur nor-nicotina no fos pura, ja que el seu punt d'ebullició agafa un interval de cinc graus. El seu procediment, que ha

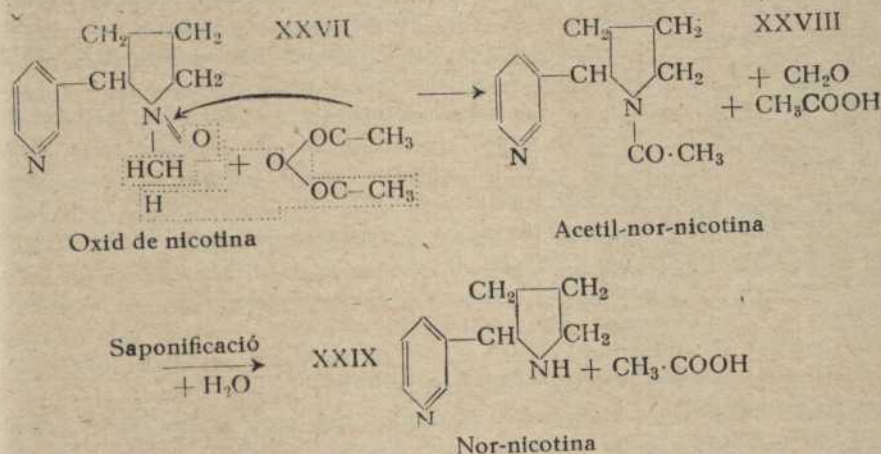
⁹ *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 34, 700 (1901); *Arch. Pharm.*, 244, 385 (1906); NOGA, *Fach. Mitteilungen d. öst. Tabakregie*, 14, quadern 1/2 (1914).

¹⁰ *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, 34, 700 (1901); *Archiv. Pharm.*, 244, 385 (1906).

¹¹ EHRENSTEIN va parlar ja sobre alguns assaigs al Congrés de naturistes i metges alemanys d'Hamburg, l'any 1928. *Vegi's Chem. Zeit.*, 52, 755 (1928).

¹² *Compt. rend. Acad. Sciences*, 184, 1333 (1927).

estat aplicat ja a altres alcaloides, és un mètode nou per a desmetilar les bases metilades en l'àtom de nitrogen. El nou mètode novell s'ha aplicat a la nicotina de la següent manera:



La nicotina oxidada amb perhidrol dona l'òxid-N corresponent (XXVII). Per l'acció de l'anhidrid acètic, l'oxigen unit al nitrogen oxida el grup CH₂ formant-se formaldehid CH₂O; a més, es separa una molècula d'àcid acètic, i el grup acetil que resta s'afegeix al nitrogen; per saponificació, és fàcil decantar el grup acetil i, d'aquesta manera, s'arriba a la formació de la Nor-nicotina.

A més dels alcaloides, es troben en el tabac, entre altres substàncies: cel·lulosa, midó, sucres, substàncies pèctiques, és a dir, compostos que es troben igualment en les altres plantes, cap dels quals és característic del tabac. Més endavant parlarem de les substàncies pèctiques que tenen un paper interessant en la bioquímica del tabac. Les resines del tabac presenten un interès particular, i ben segur, són d'una importància molt grossa per a la seva bona qualitat. Fins ara, ha estat impossible, segons sembla, isolar de les resines cap compost definit; la bibliografia es presenta plena de noves i dades incertes. Cal citar, amb tot, el treball d'un italià ¹³ qui pretén haver isolat del tabac una substància de consistència de cera, que, segons ell, deu ésser un glucòsid. Per hidròlisi, aquesta substància es descomposa en tabacol, àcid tabacínic i un sucre; però cap d'aquests productes ha estat estudiat com cal, ni en tenim una descripció aproximada; per tant, és prudent d'esperar el resultat de noves recerques.

Passant a exposar la part analítica del tabac ens cenyirem a l'exposició d'alguns nous procediments per a determinar la quantitat de nicotina. D'entre els mètodes antics, s'ha d'esmentar el de TMOMS ¹⁴, qui precipitava la nicotina amb iodur de bismut i potassi; separava la nicotina del precipitat i la dosava amb una solució d'àcid clorhídric n/10, fent ús de la iod-eosina com indicador. Dels treballs analítics que toquen aquest tema sortits aquests darrers anys, hem de fer un esment especial de

¹³ N. A. BARBIERI, segons el *Chem. Zentrbl.*, 1928, II, 1339.

¹⁴ *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.*, 10, 23 (1900).

dos. Un d'ells, elaborat per PFYL i SCHMIDT¹⁵, a l'Establiment de sanitat de l'Estat, ha trobat un excellent acolliment en tots els laboratoris oficials¹⁶. Aquests autors tracten el tabac amb una mica d'aigua, sal de cuina i òxid de magnèsia; després, i durant algun temps, destillen la barreja amb vapor d'aigua. Per l'acció de l'òxid de magnèsia, la nicotina es separa de les seves sals; l'afegir-hi sal té per objecte escursar el temps de la destil·lació; la nicotina que ha destil·lat amb el vapor de l'aigua és precipitada amb àcid píric. El dipicrat de nicotina que es forma, és un compost cristal·litzat. Conté, com ja diu el seu nom, dues molècules d'àcid píric per a cada una de nicotina. Es filtra, es passa a un matràç i es titulen les dues molècules d'àcid píric amb solució de sosa n/10 fent ús de la fenoltaleïna com a indicador. Cada molècula de nicotina correspon a dues molècules de sosa. Quan està a punt d'acabar-se la titulació s'afegeix al líquid una quantitat de toluol que dissol la nicotina lliure. Com a control de l'operació, es pot determinar la nicotina en la dissolució toluènica; per això, s'asseca la solució amb sulfat sòdic, s'afegeix èter i aigua i es dosa amb àcid clorhídric n/10 amb iodeosina. Per cada molècula de nicotina, es gasta una molècula d'àcid clorhídric. El "número del pícat" és, per tant, doble del "número de iodeosina". L'àcid píric té l'enorme avantatge d'ésser un precipitant selectiu; donades les condicions de concentració que es troben en el destil·lat amb vapor d'aigua, no es poden precipitar les bases de pes molecular baix, com són, per exemple, la piridina i la pirrolidina.

El segon procediment de determinació de la nicotina té un fonament fisiològic. WINTERSTEIN i ARONSON¹⁷, han treballat tan acuradament unes indicacions de FÜHNER, que és possible la determinació quantitativa de la nicotina, no sols en el tabac, sinó fins i tot, en el fum del tabac. La base del mètode consisteix a mesurar les contraccions dels múscles de la sangonera en el kimògraf. Es renten els múscles i es comparen les seves contraccions amb les que produeix una solució de nicotina valorada. És un mètode extraordinàriament sensible, que permet demostrar la presència fins de 1/200 mg de nicotina. A més, té l'avantatge, el mateix que el mètode de PFYL i SCHMIDT, d'ésser un procediment selectiu, exclusiu de la nicotina. Les bases de baix pes molecular necessiten trobar-se en una concentració mil vegades més grossa per a poder fer contraure els múscles de la sangonera.

Diguem, ara alguns mots sobre els mètodes que s'usen perquè la nicotina no faci mal als fumadors. La nicotina és un veri enèrgic i fa molt temps que hom cerca resoldre el problema de la desnicotinització. Per a això mancava, en primer terme, que els assaigs de laboratori poguessin dir-nos amb números certs les quantitats de nicotina que es trobaven en el tabac i els seus productes. Ja a començ del segle que correm, THOMS¹⁸ construï un aparell per a fumar; el tabac es fumava en corrent seguida d'aire. Més tard, es modificà de manera que el fumar pogués ésser intermitent, acostant-se més a la realitat que busca el fumador. La quantitat de nicotina que es troba present en el fum depèn, evidentment, de la rapidesa del fumar. Fumant depressa, es té un fum molt més ric en nicotina que fumant poc a poc. En convertir en

¹⁵ *Zeitschr. Unters. Lebensmittel*, 54, 69 (1927).

¹⁶ Compari's, per exemple, amb el que diu B. BRAUER, *Pharm. Zentralhalle*, 71, 209 (1927).

¹⁷ *Ztsch. Hyg. Infek. Krank.*, 107, 487 (1927); ídem. 108, 530 (1928).

¹⁸ *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.*, 10, 23 (1900).

¹⁹ Compari's, per exemple, amb Pfyl. *Ztschr. Unters. Lebensmittel*, 54, 75 (1927).

fum el tabac es tenien valors molts alts de nicotina. A més, la quantitat de nicotina depèn, estretament, de la qualitat externa de la fulla del tabac. La fulla suau en cremar-se, cedeix una quantitat inferior de nicotina a la de la fulla basta. Existeix, per tant, la possibilitat de fer baixar la quantitat de nicotina mitjançant una tria ben feta de les fulles ²⁰. Segons HEIDUSCHKA, la quantitat de nicotina continguda en el fum oscilla entre un quart i un terç de la que es trobava originàriament en el tabac ²¹. Una part de la nicotina es condensa en la punta del cigar o de la cigarreta; ja THOMS ²² demostrà que el contingut en nicotina de les llesques és tres o quatre vegades més alt que el del tabac originari; aquesta nicotina entra a la boca gràcies a la saliva, de manera que és aconsellable que es fumin els cigars deixant una punta llarga.

Bàsicament, els mètodes de desnicotinització es divideixen en dos grups. O bé es fuma tabac normal, i s'atura el pas de la nicotina a la boca, o bé es sotmet el tabac a un tractament previ per a separar-ne la nicotina, de manera que ja no hi hagi cap possibilitat que el fum la contingui. Exposarem breument ambdós mètodes.

I. Tabac normal.

El fum del tabac és obligat a travessar, abans d'arribar a la boca, substàncies que absorbeixen la nicotina. THOMS ²³ proposa l'empleu del cotó impregnat d'una solució de sulfat de ferro-amònic. Una mica modificada, aquesta proposició s'aplica actualment. El mètode consisteix a impregnar la punta del tabac d'una solució de citrat ferroamònic ²⁴. Sembla que d'aquesta manera s'ha aconseguit abaixar considerablement el contingut de nicotina del fum del tabac.

II. Tractament previ del tabac, abans del procés del fumar.

No han mancat assaigs per tal de fixar la nicotina amb l'ajuda de reactius químics. L'anàlisi del fum, però, ha demostrat que tots aquests mètodes han fracassat, per ara. Una segona possibilitat recolza en la separació de la nicotina isolant-la del tabac. En aquests sentit s'han pres bastantes patents. Unes separen la nicotina per l'acció del vapor d'aigua a la pressió ordinària; altres treballen amb vapor d'aigua a uns 50° i al buit. Aquests procediments s'han volgut explicar suposant que les sals de nicotina s'hidrolitzen i la nicotina que així queda lliure és arrossegada pel vapor d'aigua. No es pot portar massa lluny la separació de la nicotina perquè sempre es té el perill d'emportar-se, també, les matèries aromàtiques. Algunes patents parlen d'isolar les matèries aromàtiques que han passat al destil·lat i tornar-les al tabac desnicotinitzat. D'entre aquestes patents esmentades n'hi ha algunes que semblen utilitzables, si no per a treure tota la nicotina, almenys, per a reduir la seva quantitat. Amb tot, però, hem de dir que hi ha molt d'engany amb això del tabac comercial lliure de nicotina o pobre en nicotina. Els resultats dels anàlisis fets d'aquestes classes de tabacs, tant a Alemanya com als altres països, proven que sovint la major part dels tabacs que porten aquelles etiquetes són tan rics en nicotina com els tabacs no tractats ²⁵.

²⁰ POPP, *Ztschr. Pflanzenernähr.* Secció A. 12, 34 ff. (1928).

²¹ *Pharm. Zentralhalle*, 68, 345 (1927).

²² *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.*, 10, 24 (1900).

²³ *Chem. Ztg.*, 28, 2 (1904).

²⁴ POPP, *Ztschr. Pflanzenernähr.* Secció A. 12, 334 (1928).

²⁵ Comp. PFYL i SCHMIDT, *Ztschr. Unters. Lebensmittel*, 54, 75 (1927).

Modernament, hom espera molt dels resultats obtinguts en les plantacions seleccionades, en les quals no sols es seleccionen les plantes, sinó que, com s'ha vist amb l'ús dels adobs posats en determinades proporcions, es poden arribar a aconseguir tabacs pobres en nicotina i fins i tot completament lliures de l'alcaloide. El director de l'Institut per a la investigació del tabac, Dr. KÖNIG, ha comunicat que, fa poc, voluntàriament s'havia cercat augmentar la quantitat de nicotina, arribant a obtenir plantes seleccionades que contenen l'enorme quantitat de 12 % de nicotina. Les quantitats que fins ara s'havien determinat en les tabaqueres variaven entre 0,3 i 5,8 %.

Per bé que el problema de la desnicotinització no estigui ja resolt, els químics dels establiments oficials de sanitat (entre altres, PEYL i HEIDUSCHKA), demanen, amb raó, a l'Estat que protegeixi el públic de les denominacions que poden induir a error. Una regulació fixa a conseqüència de la nova llei de substàncies alimentícies no ha estat donada. Existeix, és veritat, un decret del ministre de l'interior, que fa referència als noms "pobre de nicotina" i "lliure de nicotina". Aquest decret, que porta la data del 23 d'abril de l'any 1929²⁷, admet com a contingut mitjà de nicotina en els cigars, la xifra d'1,5 % i la d'1,3 % en les cigarretes; declara, a més, que es tindran per tabacs "pobres en nicotina" aquells en els quals la quantitat de l'alcaloide no passi d'1 %. BRAUER²⁸ critica aquest valor límit que troba massa alt. Proposa, i EHRENSTEIN és del mateix parer, com a límit per a merèixer la designació de "pobre de nicotina", la xifra 0,6 % i que el mètode oficial per a determinar la quantitat de nicotina sigui el de PEYL i SCHMIDT.

El tabac que contingui una gran quantitat de nicotina no es pot emprar, com és natural, per a fumar. Té, en canvi, aplicació, com tots els residus de tabac, per a fabricar els llexius de tabac i la nicotina. Els llexius de tabac són extractes aquosos de fulles de tabac, que es troben en el comerç en la forma concentrada d'extractes blancs. Ambdós productes s'empren com insecticides per a defensa dels arbres fruiters i per exterminar els paràsits dels animals. Potser no deixa de tenir el seu interès fer notar que des de que la nicotina s'obté industrialment, ha baixat tant el seu preu que ha de resultar avantatjós substituir per nicotina els preparats d'arsènic que tant s'empren, malgrat llurs inconvenients. La nicotina, per exemple, contràriament als preparats d'arsènic, no deixa cap residu verinós, puix és volàtil i a més soluble en l'aigua. Alemanya, fins fa quatre anys, importava nicotina; però ara s'ha tornat país exportador, i envia a l'estranger importants quantitats d'aquest article.

* * *

Per acabar direm quelcom de la bioquímica del tabac. KLEIN²⁹ ha seguit el contingut de nicotina de les tabaqueres durant un llarg període de vegetació. Primerament, ha pogut comprovar que la quantitat de nicotina que tenen els diversos òrgans de les plantes és molt distint. La major part la contenen les fulles; gran part les arrels; en canvi, els troncs tot just sí contenen la setena part de la nicotina de les fulles. És molt estrany que les llavors quasi no en tinguin; pràcticament, es pot dir que no en tenen, ja que arriben, quant més, a 1/40 de la que es troba en les fulles. També és interessant el fet que les plantes de pocs dies, acabades de grillar, ja contenen nico-

²⁷ Reproduït al *Ztschr. Unters. Lebensmittel*, 58, 104 (1929).

²⁸ *Pharm. Zentralhalle*, 71, 209 (1930).

²⁹ *Ost. Botan. Ztschr.*, 72, 222 (1927).

tina. La quantitat de nicotina augmenta lentament fins que arriba a la floració; aleshores puja depressa per decaure cap al final del període vegetatiu.

Fins fa poc era desconegut del tot el què passava en les fulles del tabac després de la collita. Com és sabut de tothom, el tabac, després de la recol·lecció, es té penjat durant algun temps perquè s'assequi a l'aire; després, s'apila fent munts grossos, i comença un període de fermentació, la qual es produeix amb desprendiment de calor. Per evitar que s'encengui a l'interior dels munts, s'ha de girar sovint. Aquest procés, que es pren per una veritable fermentació, es pot creure que és semblant a la fermentació de l'ordi o a la fabricació de cervesa.

FODOR³⁰ fou el primer qui es va demanar si aquesta fermentació era un fenomen purament enzimàtic o bé si hi prenién part principalíssima determinats micro-organismes. FODOR arribà a demostrar la presència d'un gran nombre de ferments. Cal esmentar, particularment, el ferment respiratori: la fermentació és anàloga a la respiració; això és, va seguida d'una absorció d'oxigen que es pot mesurar i seguir. Si es treballa fora del contacte de l'aire, o bé a pressió, la respiració s'atura per complet i amb ella la fermentació amb la seva pujada de temperatura característica. Simultàniament amb la respiració actua, segons FODOR³¹, una oxidasa que demoleix la nicotina i la desfà en piridina, metilamina i anhídrid carbònic. Per tant, mentre el tabac fermenta, hi ha disminució de la quantitat de nicotina. El mateix investigador ha demostrat que el procés de l'oxidació no va lligat a la presència de cap bactèria, com ho prova que el treballar en condicions perfectament estèrils no priva que es desenvolupin els processos oxidants. Aquests resultats han conduït FODOR a creure que la fermentació del tabac és un procés purament enzimàtic. Això no vol dir, però, que la presència de micro-organismes no tingui influència en la formació de l'aroma del tabac. Com ja hem dit, de les investigacions de FODOR es dedueix que una part de la nicotina és demolida mentre dura la fermentació; aquesta conclusió ha induït a RUNDHAGEN³² a intentar l'obtenció de tabac pobre en nicotina fent ús del procés fermentatiu. Com agui que a l'estudi de la fermentació del tabac tot just s'ha començat, ara no es pot dir si l'intent de RUNDHAGEN serà o no pràctic en l'esdevenidor.

Cal esmentar, finalment, els treballs que ha publicat NEUBERGS³³ com a resultats de les seves investigacions en el "Kaiser Wilhem-Institut für Biochemie" referents a l'alcohol metílic. En el regne vegetal, les substàncies pèctiques estan molt esteses. Per les investigacions d'EHRlich³⁴, sabem que són matèries que es troben prop dels hidrats de carboni; es tracta d'àcids hidrocarbonats d'alt pes molecular esterificats per l'alcohol metílic. La hidròlisi els descomposa en àcid galacturònic, galactosa, arabinosa, àcid acètic i alcohol metílic. Pràcticament tenen gran importància; per exemple, les geles de suc de fruites es formen gràcies a la presència de les substàncies pèctiques. També per als apotecaris són substàncies importants. RAPP³⁵ les recomana com a matèries tumificants i per a la preparació de pastilles, així com a productes excel·lents per a preparar els unguents³⁶ a fi d'augmentar el poder d'absorció de l'aigua.

³⁰ *Ztschr. physiol. Chem.*, 162, I (1927).

³¹ *Chem. Zentralbl.*, 1926, I, 1620.

³² *Chem. Ztg.*, 53, 717 (1929).

³³ Nombrosos treballs en el *Biochem. Ztschr.*, des de 1926.

³⁴ Vegi's la Conferència-resumí d'EHRlich sobre les substàncies pèctiques al *Ztschr. f. angew. Chem.*, 42, 599 (1929).

³⁵ *Pharm. Ztg.*, 74, 904 (1929).

³⁶ *Idem.*, 75, 305 (1930).

Segons les investigacions de NEUBERG, el tabac conté, igualment, matèries pèctiques, que mentre fermenta es descomponen per l'acció d'una pectasa amb separació de l'alcohol metílic que s'hi trobava esterificat. Acabada la fermentació, el tabac encara conté des d'1 fins a 7 0/00 d'alcohol metílic en forma d'ester. Gran part d'aquest alcohol metílic passa al fum i és reabsorbit per les mucoses. La quantitat absoluta és, però, molt petita. Un fumador que fumi deu *puros* al dia (uns 70 gr de tabac) ó 20 cigarretes d'un gram, absorbeix fins a 40 mg d'alcohol metílic. La troballa de l'alcohol metílic, per si verinós, ha estat inflada excessivament per la premsa. Ja al començ, féu notar NEUBERG que la quantitat diària era francament despreciable i, a més, és un cos que no s'acumula dins l'organisme ³⁸. El problema principal de la química del tabac no es troba en l'alcohol metílic, sinó en trobar una manera de fer inofensiva la nicotina.—JOSEP SUREDA BLANES, trad.

La química col·loidal del blanqueig¹

Els teixits destinats al rentatge són, a l'igual que els agents de rentatge, col·loides típics. Però així com els nostres coneixements sobre els teixits esmentats recolzen des de fa molts anys en principis col·loido-químics irrecusables, el procés de llur neteja i, per tant, de la preparació dels agents de rentatge no fa gaire temps que no havien sortit del domeny de la química molecular clàssica. D'ací que encara avui diverses legislacions assenyalin el poder detergiu d'un agent de rentatge en funció del seu contingut en àcid gras.

Això no ha privat els especialistes de les grans tintorereries i blanqueigs d'obtenir resultats excel·lents substituint un terç o la meitat del pes del sabó emprat per carbonat de sosa. Un millorament notable de l'acivitat espumosa i de la solubilitat del sabó han estat obtinguts per l'aplicació del "Physiol"². Diversos autors han posat de manifest la insuficiència del poder dissolvent dels sabons *sobre les matèries grasses* i han proposat l'addició de ciclohexanols, tals com l'hexalina, al sabó.

A. BAYRODT i L. ZAKARIAS, han estat els primers que han tractat d'establir una comparació entre els resultats teòrics que es desprenen dels assaigs de Mc. BAIN, SPRING KRAFFT, ZSIGMONDY, PAPA-KONSTANTINOU i LEENDORFER amb els resultats pràctics obtinguts en els establiments de blanqueig, a l'objecte de fixar un mètode de dosatge físico-químic dels agents de lavatge.

ZAKARIAS i els seus col·laboradors han assenyalat l'acció de protecció col·loidal com el millor índex d'apreciació del poder detergiu. Per això han imaginat l'empleu

³⁸ Observacions de POLL a la discussió tinguda lloc en el Congrés d'Hamburg dels naturistes, 1928; compari's: POPP, *Zschr. Pflanzenennähr.* Secció A. 12, 334 (1928).

¹ L. ZAKARIAS, *Revue Générale des Colloïdes*, 8 Any, Núm. 75, pàg. 112.

² El *physiol* és esmentat en la bibliografia sota forma d'una solució aquosa al 10 % d'una poliosa, la concentració dels ions hidrogen pH de la qual és constant a 10'5; posseeix una enorme viscositat sense ésser adherent; té un caràcter mucilaginos, és aseptíc i destrueix les bacteries, segons BAIL, àdhuc en una dilució d'1 a 20. Conté, aproximadament, 3,3 % NaOH (valoració efectuada amb la fenoltaleína com a indicador). Segons POPP, el fisiol neutre no conté agents desinfectants, no és completament estable i sembla representar una solució de gomes resines sota una forma que no ha pogut ésser, encara, identificada. Es de remarcar que produeix després de degradació, la reacció dels sucres de FEHLING. No es coneixen solucions de polio-ses anàlogues ni en la bibliografia ni en les memòries descriptives de patents.

de l'índex de sal i de rubis la determinació del qual s'opera, segons la descripció d'A. BAYRODT, de la següent manera:

Es preparen 6 solucions de 10 cc de Rubis Congo de 0.01 % en aigua destil·lada, les quals són addicionades a sis provetes diferents d'un cc d'un solució de col·loide protector. Al cap de cinc minuts, mitjançant una bureta micromètrica s'hi tira una solució de ClNa al 10 %, accelerant progressivament el raig. Hom observà, al cap de deu minuts, que una de les mostres ha virat al lila. Si aquesta proveta contenia 70 mg de ClNa i la precedent 60, l'índex de sal i de rubis es tradueix per la xifra 60.

Per la seva banda, ZAKARIAS ha estudiat els agents productors d'escuma en el sabó i la relació que pot existir entre la seva activitat i el seu poder deterius. Les seves experiències han posat de manifest que els sabons, del punt de vista químic-col·loidal, no són encara completament saponificats quan el viratge a l'alcohol indica un excés d'àlcali i que les millors condicions per a la producció d'escuma es troben en les solucions de sabó de 0.25 %.

En aquestes recerques, l'alcalinitat ha estat controlada a base del seu pH. Els resultats d'aquests assaigs indiquen clarament que l'alcalinitat disminueix constantment i que el residu de sabó que ja no produeix sabonera en la solució, dona una reacció àcida pronunciada. Admetent, tal com passa en la pràctica, que l'àcid carbònic de l'aire intervé en aquest fenomen, el pH de la solució alcohòlica indica, en tot estat de causa, que els sabons preparats en les condicions normals i que hi ha el costum d'expressar per un excés de 0.05 a 0.1 % d'àlcali, són, en realitat, àcids i que el mètode de titulació a la fenolftaleïna falseja els resultats. D'ací que l'addició de carbonat de sosa al sabó sigui una bona mesura.

Segons observacions recents del Dr. L. ZAKARIAS, per a la determinació de l'efecte de protecció col·loidal cal tenir en compte, a més del poder de protecció, el poder de peptització del col·loide. Cal remarcar que el conegut mètode de ZSIGMONDY per a establir el poder de protecció del sabó i d'altres col·loides no és exacte. Una solució de sabó de Marsella a 0.25 % amb el pH 9 acusa l'índex de sal i de rubis 60; però la mateixa solució produeix amb el pH 6,7 l'índex de sal i de rubis 30. Contràriament, les solucions neutres de determinades polioses tenen, a la concentració de 0.25 %, un índex de sal i de rubis que varia entre 60 i 80. La determinació exacta d'aquest índex posa en evidència, per tant, que les polioses tenen un poder de protecció col·loidal 60 a 80 vegades més gran que els sabons.

WALTER, estudiant les concentracions de sabó utilitzades en la indústria, ha trobat que les millors condicions per a l'abaixament de la tensió superficial són donades per les solucions de sabó de Marsella a 0.25 %, ço que correspon a un contingut de 0.12 a 0.15 % d'àcid gras.

Del que precedeix resulta que el mètode de la sal i rubis (efecte de protecció col·loidal), la determinació de les escumes i de la tensió superficial confirmen plenament que les solucions de sabó a 0.25 % representen els millors llexius de rentatge; aquestes consideracions, a més, porten a recomanar l'ús dels polisacàrids com a components o, al menys, com a ingredients dels agents de rentatge.

Com a complement d'aquests mètodes indirectes de dosatge físic-químic dels agents de rentatge, cal esmentar un mètode directe de RHODES i BRAINARD. Aquests autors han empastat el teixit d'una manera molt homogènia amb una emulsió de fum d'estampa ben grassa i han procedit, després, a lavatges molt minuciosos en un tambor de rentatge de laboratori. La determinació del grau de blancor ha demostrat que la

concentració més favorable per a les solucions de sabó oscil·la entre 0.1 i 0.25 %. Aquest mètode, però, no ha rebut aplicació industrial.

Partint dels principis que es desprenen dels mètodes indirectes d'anàlisi físico-químic dels sabons, L. ZAKARIAS ha assajat d'examinar els productes recomanats com adjuvants correctius de sabons.

Els més importants d'aquests productes semblen ésser els dissolvents de les matèries grasses, els quals produeixen un abaixament del poder deterius del sabó, puix que utilitzen el seu poder de protecció col·loidal per a emulsionar els dissolvents que no són solubles a l'aigua des del punt de vista químic-molecular.

Per la seva banda, SPISKE ha trobat, servint-se de nous mètodes, que ni els olis sulfonats, ni els agents de mullatge no són susceptibles d'augmentar el poder deterius del sabó.

SAUER ha provat que les addicions de políoses plurivalentes augmenten considerablement l'estabilitat dels sabons respecte a la calç. Estudiant el poder de protecció col·loidal dels sabons que contenen políoses, ZAKARIAS ha fet la sorprenent constatació que els col·loides protectors caracteritzats per una valència superior a la del sabó, són gairebé totalment ineficaços quan són incorporats a aquest darrer: les políoses perden llur enlairat poder de protecció, la major part s'aglutinen i precipiten al cap de poc temps sota forma de floculació en la solució del sabó. En realitat, hom ha pogut constatar que sabons addicionats de políoses apropiades es deixen eliminar fàcilment del teixit per rentatge. En la indústria, les addicions de políoses són molt apreciades a causa de la decoloració, del millorament de l'activitat escumosa i del poder cosmètic del sabó que provoquen.

L'àcid silícic col·loidal, principalment sota forma de silicat de sosa del comerç a 38° Bé ($\text{Si}_2\text{O}_7\text{Na}_2$), és emprat amb èxit en petites quantitats, que poden arribar fins a 0.15 %, com a producte d'addició del lleixiu, sense que perjudiqui la fibra.

ZAKARIAS ha fixat mètodes nous per a la determinació de l'estabilitat dels agents de rentatge respecte de la calç. Aquests mètodes permeten determinar l'estabilitat *absoluta* i l'estabilitat *relativa*. Els dissolvents de les matèries grasses, els olis sulfonats, els agents de mullatge i àdhuc els sabons que contenen políoses o carbonat de sosa, no posseeixen l'estabilitat absoluta respecte a la calç, puix que són floculats en l'aigua pura a l'estat de sistema finament o grollerament dispersat.

Solament alguns agents de mullatge solubles en l'aigua i els olis sulfonats donen una floculació finament dispersada, ço que prové, segons els autors, del fet que no formen precipitats insolubles en la roba. ZAKARIAS situa aquestes substàncies en la categoria de substàncies d'estabilitat *relativa en relació a la calç*. Les políoses emoblides pertanyen, al contrari, a la sèrie de matèries d'estabilitat *absoluta* en relació a la calç, puix no floculen en l'aigua dura ordinària de 20 a 40 graus hidrotimètrics francesos. La més senzilla manera d'orientar-se consisteix a afegir a l'aigua dura calenta les quantitats suficients de sabons, d'olis sulfonats, de dissolvents de grasses emulsionades en l'aigua i d'agent de mullatge per a arribar a la producció de bromera amb 0.05 % de sabó de Marsella. Hom quedarà sorprès de les grans quantitats d'aquests productes addicionals que consumirà l'aigua dura perquè el sabó hi produeixi una bona bromera. Mentre el sabó no la produeixi, el poder rentatriu de l'aigua és nul.

L. ZAKARIAS ha trobat que la solució estable de poliosa "Wasch-Physiol" té la facultat, no solament d'abaixar la duresa de l'aigua, sinó que posseeix també un alt

poder detergiu. Un Kg de "Wasch-Physiol" endolceix suficientment una quantitat de 100 litres d'aigua perquè una solució de sabó 0.08 % hi produeixi una bona bromera. El "Wasch-Physiol" a l'estat sec, que, segons l'anàlisi, conté solament 10 a 11 % de matèries seques, a la proporció de 0.01 % és suficient per a realitzar, simultàniament, l'endolciment de l'aigua i el rentatge en l'aigua calenta.

Hom pot, encara, depurar l'aigua per mitjà del llexiu de sosa, de silicat de sosa o de carbonat de sosa abans de l'addició de sabó. Aquest mètode, però, no és del tot aconsellable perquè els carbonats insolubles precipiten amb el ferro sobre la roba, ço que exigeix un major consum de sabó.

Amb tot i el dit, el Wasch-Physiol no pot, encara, ésser considerat com un agent detergiu ideal. En efecte; des de que el contingut normal de l'aigua en carbonats ferosos és sobrepassat, es forma un dipòsit de ferro sobre la roba, provinent, per una banda, del llexiu de rentatge que només conté sabó i, per altra, del llexiu que conté el Physiol. Aquest dipòsit no permet l'obtenció de roba neta; aquesta agafa un tint que serà tant més groguenc, com més temps permanenceix en el llexiu.

Aquest inconvenient pot ésser evitat per l'addició abans del Wasch-Physiol, d'una dissolució aquosa d'una petita quantitat de calç viva en l'aigua calenta i es deixa girar la màquina de rentar durant un a dos minuts: l'eliminació de ferro és, aleshores, pràcticament realitzada i el Wasch-Physiol que s'afegeix després absorbeix immediatament la calç.

Les solucions de polioses *utilitzables per al rentatge* es dipositen al cap d'un repòs més o menys prolongat. No es tracta, però, d'un precipitat insoluble, sinó d'una espècie de sinèresi, car l'agitació provoca la redissolució completa d'aquest precipitat i el líquid recobra una alta viscositat; en canvi, les floculacions nocives no tenen la facultat de redissoldre's *per via reversiblè* en el llexiu de rentatge.

L'autor deriva del seu treball les següents conclusions:

Per als sabons purs, la concentració òptima és donada per solucions de sabó de Marsella a 0.25 %.

Els sabons preparats seguint la titolació a l'alcohol amb un excés de 0.05 a 0.01 per cent d'alcali són agents detergius àcids i poc econòmics. Els agents de rentatge que contenen carbonat de sosa són lleugerament alcalins i són econòmics.

Els dissolvents de matèries grasses, els agents de mullatge, els olis sulfonats i les polioses no són apropiats per a servir de productes d'addició al sabó amb la finalitat d'augmentar sensiblement el seu poder detergiu.

Solament els polisacàrides, sense sals d'àcids grassos, tenen una estabilitat *absoluta* en front de la calç. L'estabilitat *relativa* amb referència a la calç no és sinó *accèsoria*. El sabó només té una acció de protecció col·loidal molt dèbil, en relació als agents detergius a base de polisacàrids.

Els agents detergius a base de polioses tenen una acció endolcidora i detergiva *simultània*.

L'efecte detergiu consisteix, principalment, en la peptització i l'inflament de les impureses col·loïdals i del teixit. Les brutícies col·loïdals i el col·loide de rentatge es combinen, després, per formar un col·loide mixt soluble en l'aigua, que pot ésser fàcilment eliminat per esbandiment.