

Die Bestimmung des Coffeins in Tee nach dem Sublimierverfahren. Erster Teil

Autor(en): **Philippe, E. / Schaffer, F.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **6 (1915)**

Heft 4-5

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984362>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM SCHWEIZ. GESUNDHEITSAMT

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE SANITAIRE FÉDÉRAL

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 8. 20 per Jahrg. — Ausland Fr. 10. — oder M. 8. —.
Suisse fr. 8. 20 par année. — Etranger fr. 10. — ou M. 8. —.
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 50 (Ausland M. 1. 50).
Prix des fascicules fr. 1. 50 (étranger M. 1. 50).

BAND VI

1915

HEFT 4 u. 5

Die Bestimmung des Coffeïns in Tee nach dem Sublimierverfahren.

(Dritte Mitteilung über quantitatives Sublimieren.)

Von E. PHILIPPE.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Schweizerischen Gesundheitsamtes,
Vorstand: F. Schaffer.)

Erster Teil.

I.

In der zweiten Mitteilung über *quantitatives Sublimieren*¹⁾ war in Aussicht gestellt worden, die mit der neuen Methode zur Bestimmung des Coffeïns bisher gemachten Erfahrungen nach Möglichkeit noch zu erweitern und hierfür neben Kaffee und Kaffeesurrogaten auch Tee und Maté heranzuziehen. Dieses Vorhaben hat nun inzwischen vor allem mit Beziehung auf Tee verwirklicht werden können, jenes Genussmittel, dessen Verbrauch pro Kopf der Bevölkerung in der Schweiz von 20 g im Mittel der Jahre 1851—1855 auf 112 g im Jahre 1904 gestiegen ist. Herr Dr. Besson, Chemiker des Verbandes schweizerischer Konsumvereine in Basel, hatte die Freundlichkeit, mir eine grössere Reihe von authentischen Teemustern aus China, Indien, Ceylon und Java zu beschaffen, was mir die Möglichkeit bot, die Verwendbarkeit des Sublimierverfahrens zur quantitativen Coffeïnbestimmung in Tee eingehend zu prüfen und gleichzeitig eine Anzahl grundlegender Fragen zu beantworten, die in Form von durchaus berechtigt erscheinenden Einwänden gegen die in die dritte Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches aufgenommene Vorschrift zur Anwendung dieses Verfahrens

¹⁾ Diese Zeitschrift 1913, 351.

jederzeit gestellt werden könnten. ¹⁾ Diese für die Untersuchung von Kaffee und Tee gleicherweise geltende Vorschrift lautet: ²⁾

« In einen Scheidetrichter von etwa $\frac{1}{2}$ L. Inhalt gibt man 10 cm^3 Ammoniakflüssigkeit, setzt dann 5 g feingemahlene Kaffee (bei der Untersuchung von Tee sollen nicht mehr als 3 g verwendet werden) zu, schwenkt vorsichtig um, bis alles Kaffeepulver benetzt ist und lässt einige Minuten stehen. Sodann wird viermal mit je 50 cm^3 Chloroform während je 3 Minuten geschüttelt und das Chloroform jeweils durch ein kleines Faltenfilter in einen Erlenmeyer abgelassen. Die vereinigten Filtrate werden aus dem heissen Wasserbade abdestilliert. Den Rückstand versetzt man mit etwa 120 cm^3 Wasser und $20 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ Schwefelsäure und erhitzt auf freier Flamme bis zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird, um das Coffein nach Möglichkeit von Verunreinigungen zu befreien, in dem inzwischen gereinigten Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt. Die Lösung von schwefelsaurem Coffein wird nunmehr mit Ammoniak deutlich alkalisch gemacht und dann wie zu Anfang wieder mit Chloroform ausgeschüttelt. Die filtrierte und vereinigte Auszüge werden durch Abdestillieren des Chloroforms auf ein kleines Volumen gebracht, unter Nachspülen mit wenigen Tropfen Chloroform in eine flache Glasschale ohne Ausguss gegeben, an der Wärme zur Trockene verdunstet und dann in dem hierzu konstruierten Apparat der Sublimation unterworfen. »

Aus der Reihenfolge der nach dieser Vorschrift vorzunehmenden Operationen ergibt sich wie von selbst die Disposition der vorliegenden dritten Mitteilung über quantitatives Sublimieren. Lässt sich das ganze Verfahren, so wie es als Ersatz für die bisher im Schweizerischen Lebensmittelbuche angeführte Coffeinbestimmungs-Methode von *Keller-Siedler* bzw. *Keller* der Praxis zu dienen bestimmt ist, von der Tatsache herleiten, dass Coffein mit Hilfe des bereits vor 3 Jahren beschriebenen Apparates quantitativ sublimiert werden kann; lässt sich ferner der Beweis dafür erbringen, dass nach diesem Verfahren Fehler, welche die Richtigkeit der Resultate in Frage zu stellen geeignet wären, nicht befürchtet zu werden brauchen, oder, wo sie mit einer gewissen Absicht nicht umgangen werden, doch wenigstens in ihrer Grösse genau bekannt sind und in Rechnung gestellt werden können, so wird die Bestimmung des Coffeingehaltes der genannten Teemuster in Verbindung mit der Bestimmung des Wassergehaltes, sowie des Gehaltes an sogenannten Stengeln aller Voraussicht nach einen schätzenswerten Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung von Tee zu liefern vermögen.

II.

Dass sich Coffein mit einer für die Bedürfnisse der Praxis genügenden Genauigkeit quantitativ sublimieren lässt, konnte bereits in der *ersten Mit-*

¹⁾ Ich möchte nicht unterlassen, Herrn Dr. *Besson* auch an dieser Stelle für die Bereitwilligkeit, mit der er mich wiederholt unterstützte, bestens zu danken.

²⁾ Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Aufl., 3. Abschnitt, S. 25.

teilung¹⁾ durch 3 Versuche bewiesen werden. Nachdem inzwischen die Technik der Handhabung des Sublimierapparates auf Grund von annähernd 300 Bestimmungen nach mehr als einer Richtung verbessert werden konnte, erschien es am Platze, nochmals eine Serie von Sublimationen mit reinem wasserfreiem Coffein auszuführen. Es war anzunehmen, dass nunmehr die Differenzen zwischen den angewandten und den wiedergefundenen Gewichtsmengen kleiner ausfallen würden, als bei jenen ersten Versuchen; und je besser es gelang, Coffein verlustlos zu sublimieren, auf desto festerer Basis liess sich das neue Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Coffeins in Genussmitteln aufbauen.

Das verwendete Coffein hatte einen Schmelzpunkt von 232° (unkorr.) und einen Stickstoffgehalt von 28,64%. Bei reinem wasserfreiem Coffein berechnet sich der Stickstoffgehalt zu 28,87%; was den Schmelzpunkt anbelangt, so finden sich hierüber in der Literatur verschiedene Angaben. In der neueren wertvollen Arbeit von *P. A. Du Pasquier*²⁾ wird er nach Untersuchungen von *Gaucher* zu 228—229° angegeben, während bei anderen Autoren für Coffein ein Schmelzpunkt von 234° zu finden ist.

		Abgewogen	Wiedergefunden	Differenz
		in mg	in mg	in mg
Frühere Versuche	1.	50,4	49,2	— 1,2
	2.	71,8	68,4	— 3,4
	3.	101,2	96,0	— 5,2
Neue Versuche	1.	22,2	22,2	0,0
	2.	33,2	33,2	0,0
	3.	40,0	39,6	— 0,4
	4.	47,2	47,0	— 0,2
	5.	54,0	54,6	+ 0,6
	6.	56,0	56,0	0,0
	7.	62,2	62,2	0,0
	8.	68,4	68,8	+ 0,4
	9.	71,8	71,8	0,0
	10.	80,2	79,6	— 0,6
	11.	102,2	101,6	— 0,6
	12.	108,2	107,8	— 0,4

In Prozenten ausgedrückt, liegt in der neuen Versuchsreihe die grösste Verlustdifferenz mit 1,0% bei Nr. 3, während in der früheren Reihe der Maximalverlust mehr als das Fünffache hiervon betragen hatte. Da bei den neuen Versuchen aber auch kleine Abweichungen nach oben zu verzeichnen sind (0,4 und 0,6 mg), dürfte der Annahme nichts im Wege stehen, dass diese minimalen Unterschiede gegenüber den angewandten Gewichtsmengen

¹⁾ Diese Zeitschrift 1912, 45.

²⁾ « Beiträge zur Kenntnis des Tees », Vierteljahrsschrift der Naturforsch. Gesellschaft Zürich 1908, 295.

in Umständen ihre Ursache haben, die mit den Wägungen in Zusammenhang zu bringen sind. Durch die bei den neuen Versuchen erhaltenen Resultate sind jedenfalls zwei wertvolle Erfahrungen gewonnen worden: Einmal kann unter Mitberücksichtigung der Schmelzpunkts- und Stickstoffbestimmung behauptet werden, dass das verwendete Coffein rein war, also der Formel $C_8 H_{10} N_4 O_2$ entsprach; zweitens dürfte der Beweis erbracht sein, dass der Sublimierapparat zuverlässig zu arbeiten vermag, sofern nach Vorschrift vorgegangen wird und insbesondere die der Sublimation zu unterwerfende Coffeïnmenge den Betrag von 100 mg nicht wesentlich übersteigt.¹⁾ Diese Grenze einzuhalten, ist aber dem Analytiker auch bei der Untersuchung von Kaffee und Tee unschwer die Möglichkeit gegeben.

III.

Etwas schwieriger gestaltete sich die Beantwortung der Frage, ob es gelingt, Coffein aus einer wässerigen, ammoniakalischen Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform quantitativ wieder zu gewinnen. Hierbei war dann gleichzeitig zu ermitteln, wie oft und wie lange ausgeschüttelt werden muss, um das gewünschte Ziel zu erreichen.

Es wurden 3 Versuche in der Weise angestellt, dass jeweils eine genau abgewogene Menge Coffein in warmem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen unter Nachwaschen mit kaltem Wasser in einen Scheidetrichter gebracht wurde. Nach Zusatz von 10 cm³ Ammoniakflüssigkeit wurde viermal mit je 50 cm³ Chloroform während 3 Minuten geschüttelt und sodann jeder der 4 Chloroformauszüge gesondert weiter behandelt. Zunächst war das Chloroform abzudestillieren, worauf der Rückstand mit möglichst wenig Chloroform in eine flache Glasschale ohne Ausguss gebracht und nach Verdunsten des Chloroforms der Sublimation unterworfen wurde. Die Summe der 4 durch Sublimation gewonnenen Gewichtsmengen Coffein musste, wenn der Versuch gelungen war, die angewandte Coffeïnmenge ergeben.

Versuch a: Angewandte Coffeïnmenge = 0,1022 g

1.	0,0662 g
2.	0,0294 g
3.	0,0056 g
4.	0,0020 g
	<hr/>
	0,1032 g

Versuch b: Angewandte Coffeïnmenge = 0,0888 g

1.	0,0636 g
2.	0,0168 g
3.	0,0048 g
4.	0,0024 g
	<hr/>
	0,0876 g

¹⁾ Vergl.: Diese Zeitschrift 1912, 44 u. 45.

Versuch c: Angewandte Coffeïnmenge = 0,0980

1.	0,7460 g
2.	0,0184 g
3.	0,0046 g
4.	0,0014 g
	<hr/>
	0,0990 g

Der Schmelzpunkt des sublimierten Coffeïns lag bei 232° (unkorr.), das Ausgangsmaterial war also unverändert geblieben.

Von beiden Versuchen darf behauptet werden, dass sie das gewünschte Ergebnis lieferten, indem im ersten Falle 100,95%, im zweiten Falle 98,63% und im dritten Falle 101,00% der angewandten Coffeïnmenge wieder gewonnen werden konnten. In allen 3 Fällen wurde zur Kontrolle noch eine fünfte Ausschüttelung vorgenommen, bei welcher sich nach erfolgter Sublimation aus den Wägungen des Uhrglases jeweils eine Gewichts-differenz ergab, die weniger als 1 mg Coffeïn entsprach und somit unbedenklich vernachlässigt werden konnte. Verwendet man, wie es bei der Coffeïnbestimmung in Tee anzuraten ist, 3 g Substanz, so entspricht jedes mg sublimierten Coffeïns einem Coffeïngehalte des Tees von 0,03%. Um diesen Betrag wird also bei der Untersuchung von Tee im Zusammenhange mit der hier unter III zu behandelnden Frage der gefundene Coffeïngehalt im Maximum zu niedrig ausfallen, was aber für die Beurteilung der Ware keinesfalls von Einfluss sein kann. Die einzelnen Ausschüttelungen haben bei den 3 Versuchen analoge Wirkungen gehabt. Es war vorauszusehen, dass die aus der wässerigen ammoniakalischen Lösung ausschüttelbare Coffeïnmenge von der ersten nach der vierten Ausschüttelung hin stark abnehmen werde, und dies ist dann auch in der Tat eingetroffen (Fig. 1).

Versuch a:

Ausschüttelung 1	64,77 %
» 2	28,76 %
» 3	5,47 %
» 4	1,95 %
	<hr/>
	100,95 %

Versuch b:

Ausschüttelung 1	71,62 %
» 2	18,91 %
» 3	5,40 %
» 4	2,70 %
	<hr/>
	98,63 %

Versuch c:

Ausschüttelung 1	76,12 %
» 2	18,77 %
» 3	4,69 %
» 4	1,42 %
	<u>101,00 %</u>

Dass bei Versuch *a* und *c* etwas mehr (0,95 und 1,00 %), bei Versuch *b* etwas weniger (1,37 %) Coffein gefunden wurde, als angewandt worden war, wird kaum als Argument gegen die Richtigkeit der Beweisführung geltend gemacht werden können. Solche in einzelne Phasen zu zerlegende Versuche erfordern vor allem peinlichste Genauigkeit bei den Wägungen und hängen somit nicht zuletzt auch von der Zuverlässigkeit der Wage selbst ab. Da die in den 3 Versuchen zu Tage getretenen Abweichungen zum Teil entgegengesetzte Richtung aufweisen, dürfte der Grund für sie in kaum ganz zu vermeidenden Wägungsfehlern zu suchen sein. Solche Fehler

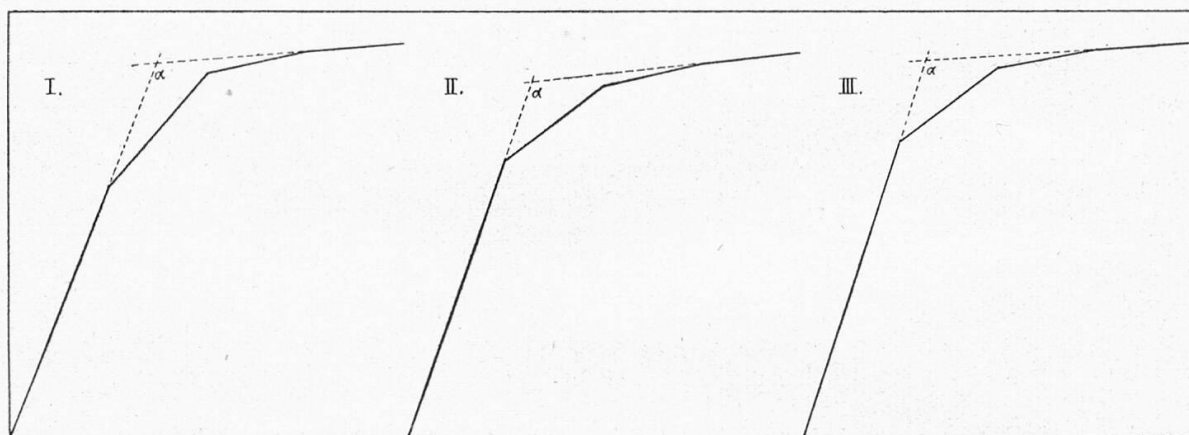


Fig. 1.

sind aber bei der Bestimmung des Coffeins in Kaffee oder Tee jeweils *nur einmal* zu gewärtigen, weil dort die Chloroformauszüge erst nach ihrer Vereinigung der Sublimation unterworfen werden, während hier bei den Teilbestimmungen des Coffeins mehrere an sich zwar äusserst kleine Wägungsfehler schliesslich in ihrer Summenwirkung das Endresultat doch merkbar beeinflussen konnten. Gerade bei diesen Teilversuchen hat es sich als sehr nützlich erwiesen, das Uhrglas mit oder ohne Sublimat einige Zeit auf der Wagschale zu belassen, damit die Ablesung des Gewichtes erst dann vorgenommen wird, nachdem die Temperatur- und Feuchtigkeitsausgleiche sich haben vollziehen können.

Werfen wir einen Blick auf die 3 Kurven in Fig. 1, so lässt sich erkennen, dass Versuch *c* dem erstrebten Ziele am nächsten gekommen ist, indem hier die jeweils wiedergewonnenen Coffeinemengen von der ersten nach der vierten Ausschüttelung hin am stärksten abnehmen. Bei Versuch *c* sind mehr als $\frac{3}{4}$ der angewandten Coffeinemenge schon bei der ersten Aus-

schüttelung in das Chloroform übergegangen; der Rest verteilt sich auf die weiteren Ausschüttelungen so, dass gegenüber Versuch *a* und *b* jeweils niedrigere Werte erhalten worden sind. Daher kommt es, dass bei Versuch *c* der Winkel α (siehe Fig. 1), der durch Verlängerung des ersten und des letzten Kurvenabschnittes bis zum gegenseitigen Schnittpunkte erhalten wird, kleiner ist als bei Versuch *a* und *b*. Der Grund für diesen besonderen Erfolg bei Versuch *c* ist darin zu suchen, dass hier Wert darauf gelegt worden ist, möglichst kräftig zu schütteln. Immerhin durfte nicht unterlassen werden, festzustellen, welche minimale Zeitdauer für jede Ausschüttelung zu fordern ist, damit der Lösung alles Coffein bis auf die nach den Gesetzen der Theorie des Ausschüttelns¹⁾ zurückbleibenden und zu vernachlässigenden Reste entzogen wird. Für den Analytiker ist es nicht ohne Wichtigkeit, dass er nur so lange zu schütteln angehalten wird, als es erforderlich ist; weniger wegen des Zeitverlustes, der, da es sich hier überhaupt nur um wenige Minuten handeln kann, keine Rolle spielen würde, als wegen des Kraftaufwandes, der, da bei jeder Coffeinbestimmung im ganzen achtmal ausgeschüttelt werden muss, bei der Ausarbeitung der Methode nicht unberücksichtigt bleiben darf. Bei früheren Versuchen wurde jeweils fünf Minuten lang geschüttelt; diese Zeitdauer konnte dann ohne Beeinflussung der Resultate auf 4 und schliesslich auf 3 Minuten reduziert werden, womit eine Grenze erreicht sein dürfte, die den in Versuch *c* erreichten Erfolg garantiert, sofern kräftig geschüttelt wird.

IV.

Eine weitere Frage, die beantwortet oder, vielleicht richtiger gesagt, noch einmal nachgeprüft werden musste, um die Grundlagen des Verfahrens zur quantitativen Coffeinbestimmung durch Sublimation sicherzustellen, war die, ob durch viermaliges, jeweils 3 Minuten dauerndes Schütteln mit Chloroform auch aus Kaffee oder Tee, also direkt aus dem Untersuchungsmaterial, alles Coffein gewonnen werden kann, nachdem dieses vorher mit 10 cm³ Ammoniakflüssigkeit befeuchtet worden ist. Ist man doch berechtigt, dieser Frage die grösste Bedeutung zuzuerkennen. Für eine Bestimmung des Coffeingehaltes in Kaffee oder Tee erscheint es vor allem wichtig, dass in den zur Analyse verwendeten Kaffeebohnen oder Teeblättern kein Coffein zurückbleibt; denn nur unter dieser Voraussetzung können dann die unter II und III gemachten Erfahrungen zum Ziele führen.

Während das Coffein im Kaffee²⁾ mit Kalium an die 1903 von *Griebel* aufgefundene und 1907 von *Gorter* eingehend studierte Chlorogensäure gebunden und somit als chlorogensaures Kali-Coffein



vorhanden ist, findet es sich im Tee überwiegend an Gerbstoff gebunden,

¹⁾ Vergl. z. B. *W. Ostwald*: Die wissenschaftl. Grundlagen d. anal. Chemie, 1894, 39.

²⁾ *C. Hartwich*: Die menschl. Genussmittel 1911, 301.

und zwar nicht in glykosidischer Form, wie manche Autoren angenommen hatten, und nur zu etwa $\frac{1}{10}$ der Gesamtmenge in freiem Zustande. *Du Pasquier*¹⁾ hat den Prozess der Teegewinnung eingehend studiert und gefunden, dass bereits beim Welken und Rollen der Teeblätter ein erheblicher Teil des gebundenen Coffeïns in Freiheit gesetzt wird, dass die Hauptspaltung des Gerbstoff-Coffeïns aber erst bei der Fermentation des Tees vor sich geht, was sich am Auftreten einer kupferroten Färbung der Teeblätter infolge der Bildung von Phlobaphen aus dem Gerbstoff erkennen lässt. Werden nun Teeblätter mit Chloroform behandelt, welches als das geeignetste Lösungsmittel für Coffeïn bekannt ist, so geht das bereits in Freiheit befindliche Coffeïn in Lösung, und bei Zusatz von Ammoniak wird das noch an Gerbstoff gebundene Coffeïn frei gemacht und ebenfalls der Lösung zugeführt. Je nachdem man Ammoniak zugibt oder nicht, hat man es also in der Hand, das gesamte oder nur das bereits auf natürlichem Wege in den Blättern frei gewordene Coffeïn zu gewinnen. Für die in der Praxis des Lebensmittelchemikers vorkommenden Fälle der Untersuchung von Tee ist nur die Bestimmung des Gesamtcoffeïns von Bedeutung,

Nach der bisher im Schweiz. Lebensmittelbuche angeführten Methode zur quantitativen Coffeïnbestimmung in Tee von *Keller*²⁾ wird so vorgegangen, dass man 6 g unzerkleinerte Teeblätter mit 120 g Chloroform übergiesst und nach Zusatz von Ammoniak während einer halben Stunde wiederholt kräftig schüttelt. Hierauf lässt man stehen, bis die Lösung vollständig klar geworden ist und der Tee die wässrige Flüssigkeit völlig aufgesogen hat, was je nach der Teesorte 3—6 Stunden und länger dauert. Bis zu diesem Punkte ist das leitende Prinzip der *Keller'schen* Methode auch hier beibehalten worden; die Vorschrift selbst hat aber in zweifacher Hinsicht eine Abänderung erfahren. *Keller* warnt in seiner hier zitierten Arbeit davor, den Tee für die Bestimmung des Coffeïns zu pulverisieren, da dies nicht nur unnötig, sondern sogar schädlich sei, indem die Ausbeute an Coffeïn nicht vermehrt wird, wohl aber viel stärker gefärbte Lösungen entstehen. Die in der vorliegenden Arbeit zu besprechenden Versuche haben es im Gegenteil ratsam erscheinen lassen, den Tee fein zu mahlen, was mit Hilfe der ausgezeichneten Handmühle von *Wagner* und *Munz* in vorteilhaftester Weise geschehen konnte. Den Zahlen für den Coffeïngehalt von 50 Teemustern, welche *Keller* anführt, liegen allem Anscheine nach keine Doppelbestimmungen zu Grunde; jedenfalls lassen sie, auch wenn Doppelbestimmungen ausgeführt worden sind, nicht erkennen, wie gross die Differenzen sind, aus denen sie das Mittel darstellen. Eine Methode ist aber zweifellos um so zuverlässiger, eine je grössere Uebereinstimmung der Resultate sie bei wiederholter Anwendung auf das gleiche Untersuchungsobjekt zu erreichen gestattet. In der Tat liegt eine der Schattenseiten der *Keller'schen* Methode darin, dass bei Doppelanalysen infolge der dem zur Wägung

¹⁾ l. c.

²⁾ Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1897, 219.

kommenden Coffein noch anhaftenden Verunreinigungen nicht nur die absoluten Zahlen für den Coffeingehalt von Tee zu hoch ausfallen, sondern auch die Uebereinstimmung wenig befriedigt. Bei der Bestimmung des Coffeingehaltes in den Teemustern, die ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. *Besson* zu verdanken habe, ist jedesmal dann, wenn durch feine Mahlung möglichste Homogenität des Teepulvers angestrebt worden war, erreicht worden, dass die beiden Bestimmungen um höchstens 0,1% differierten; wurde der Tee nur grob gemahlen, also im Sinne von *Keller* mehr nur zerkleinert, so wurden in Doppelbestimmungen Resultate erhalten wie die folgenden:

2,87	und	3,23	%
2,65	»	2,86	%
2,19	»	2,57	%
2,30	»	2,50	%

welche mit Absicht in die grosse Tabelle des zweiten Teiles dieser Arbeit nicht aufgenommen worden sind. Es mag sein, dass durch die feine Mahlung des Tees stärker gefärbte Chloroformauszüge erhalten werden, also Stoffe, welche für die Zwecke einer Coffeinbestimmung als Verunreinigungen anzusehen sind, in grösserer Menge in das Chloroform übergehen. Dies hat aber nicht viel zu bedeuten, da, wie nachher zu zeigen sein wird, gerade bei Tee die Reinigung des Coffeins vor der Sublimation sehr leicht durchführbar ist, im Gegensatze zu Kaffee, wo die Röstprodukte diese Reinigung schwieriger gestalten.

Die zweite Abänderung gegenüber der *Keller*'schen Methode besteht darin, dass, anstatt das Teepulver mit einer *gewogenen* Menge Chloroform während längerer Zeit zu behandeln und in Berührung zu lassen, dem Tee das gesamte Coffein in 4 unmittelbar aufeinanderfolgenden gleichartigen Operationen unter jeweiliger Verwendung eines nur ungefähr abzumessenden Volumens von 50 cm³ Chloroform innerhalb kurzer Zeit entzogen wird. Das Abwägen eines so leicht flüchtigen Körpers wie Chloroform trägt gewiss nicht zur Genauigkeit der Resultate bei; und der beim Schütteln im Scheidetrichter entstehende Ueberdruck infolge der Bildung von Chloroformdampf, der durch Oeffnen des Hahnes beseitigt werden muss, wirkt gleichfalls in der Richtung zu hoher Untersuchungsergebnisse. Demgegenüber fällt der Mehrverbrauch von Chloroform bei viermaligem Ausschütteln nicht ins Gewicht, umsomehr als das abdestillierte Chloroform durch Behandeln mit Säure und Trocknen über Chlorcalcium für eine abermalige Verwendung zu gleichem Zwecke leicht gereinigt werden kann.

Mit einem Mischtee, der sich aus den bei der Wasser- und Coffeinbestimmung übrig gebliebenen Resten verschiedener Muster zusammensetzte, wurden folgende Versuche ausgeführt:

Zunächst war der Coffeingehalt dieses Mischtees zu ermitteln, was durch 4 Bestimmungen geschah. Diese ergaben

1.	2,53%	2.	2,63%	3.	2,60%	4.	2,62% Coffein.
----	-------	----	-------	----	-------	----	----------------

Das Mittel aus diesen 4 Bestimmungen beträgt 2,59%, und die grösste Differenz zwischen je 2 Werten ist 0,1%.

Wurden sodann 3 g Tee nach Befeuchtung mit 10 cm³ Ammoniak achtmal mit je 50 cm³ Chloroform ausgeschüttelt und die einzelnen Ausschüttelungen jeweils für sich weiter behandelt mit Ausnahme der 3 letzten, die vereinigt zur Verarbeitung gelangten, so ergaben sich nach erfolgter Sublimation folgende Coffeïn-mengen:

Ausschüttelung	1	0,0630 g	= 79,14 %	} des Betrages von 0,0796 g
»	2	0,0120 g	= 15,07 %	
»	3	0,0028 g	= 3,51 %	
»	4	0,0018 g	= 2,26 %	
»	5	unter 1 mg		
»	6—8	unter 1 mg		

Die Summe der in den ersten 4 Ausschüttelungen gewonnenen Coffeïn-mengen beträgt 0,0796 g, entsprechend 2,65% Coffeïn und ist somit nur um ein Geringes höher als bei jeder der vorerwähnten 4 Bestimmungen. Da wir es aber auch hier mit einem in einzelne Phasen zerlegten Versuche zu tun haben (vergl. unter III), so war dies von vornherein zu erwarten. Bezüglich des Verhältnisses, in welchem die bei den einzelnen Ausschüttelungen erhaltenen Coffeïn-mengen zueinander stehen, sind die hier gemachten

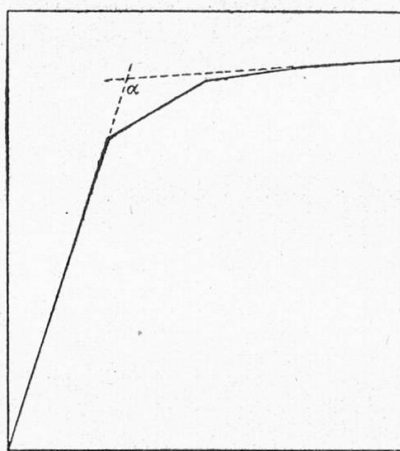


Fig. 2.

Erfahrungen die gleichen, wie sie unter III beschrieben worden sind. Mit dem einzigen graduellen Unterschiede, dass bei der Behandlung des gemahlten und mit Ammoniak befeuchteten Teepulvers mit Chloroform schon bei der ersten Ausschüttelung $\frac{4}{5}$ und mehr des gesamten Coffeïns in das Chloroform übergehen (Fig. 2).

Dieser Doppelversuch wurde später in der Weise wiederholt, dass nunmehr nur noch die erste Ausschüttelung für sich allein verarbeitet wurde, die zweite, dritte und vierte hingegen nach erfolgter Vereinigung. Liegen die für den Coffeïngehalt sich ergebenden Werte zwischen 2,53 und 2,63%, so durften die Resultate als richtig angesehen werden. Die gefundenen Zahlen sind folgende:

Ausschüttelung	1	0,0660 g	0,0668 g
»	2—4	0,0100 g	0,0102 g
Summe		0,0760 g = 2,53%	0,0770 g = 2,57%

Bei einem Mischtee anderer Zusammensetzung ergab die Coffeïnbestimmung, genau nach der Vorschrift der dritten Auflage des Lebensmittelbuches ausgeführt, einen Coffeïngehalt von 3,07 und 3,13%.

Aus allen diesen Versuchen dürfte hervorgehen, dass nach viermaligem, jeweils 3 Minuten langem Ausschütteln mit Chloroform alles Coffeïn bis auf geringe Reste, die vernachlässigt werden können, aus dem Teepulver extrahiert ist. Auch wenn nach *Keller* gearbeitet wird, setzt man ja voraus, dass das in Chloroform sehr leicht lösliche Coffeïn vollständig in dieses übergegangen ist, bevor nach Ablauf von 6 oder mehr Stunden 100 g Chloroform abgelassen und weiter verarbeitet werden. Es ist aber doch ohne Zweifel nur angenehm, wenn diese Extraktion, ohne deshalb weniger vollständig zu sein, so eingerichtet werden kann, dass sie schon nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde beendet ist.

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, dass die Farbe des Chloroformauszuges keinen Anhaltspunkt dafür bietet, ob alles Coffeïn aus dem Teepulver extrahiert ist oder nicht. Gewiss nimmt die Farbe der Chloroformauszüge von der ersten nach der letzten Ausschüttelung hin an Intensität ab; das Chloroform färbt sich aber auch dann noch deutlich grün, wenn der für die Zwecke einer Coffeïnbestimmung gewünschte Effekt erreicht ist.

V.

Der Hauptgrund, warum bei der Coffeïnbestimmung nach *Keller* eine gute Uebereinstimmung der Resultate nicht zu erwarten ist, sofern mit dem gleichen Untersuchungsmaterial Doppelversuche angestellt werden, liegt darin, dass das zur Wägung gelangende Coffeïn noch mehr oder weniger stark verunreinigt ist, wenschon der grösste Teil der mit dem Coffeïn beim Ausschütteln in das Chloroform übergehenden unerwünschten Stoffe auch durch das von *Keller* angegebene Reinigungsverfahren entfernt wird. Deshalb ja auch in der gewogenen Coffeïnmenge der Stickstoff bestimmt und hieraus erst der wahre Coffeïngehalt berechnet werden soll, was aber eine weitere Komplikation des Arbeitsganges und einen weiteren Zeitaufwand bedingt. Bei Anwendung des Sublimierverfahrens fällt die Stickstoffbestimmung ohne weiteres weg; sie ist entbehrlich, da das zur Wägung kommende Coffeïn als rein angesehen werden darf. Der hier eingeschlagene Weg zur Reinigung des Rohcoffeïns ermöglicht, dieses schon vor der Sublimation fast ganz von Verunreinigungen zu befreien und dann eben durch das Sublimieren sozusagen vollständig hiervon zu trennen. Dies macht sich schon äusserlich sehr bemerkbar, wenn man das fast rein weisse sublimierte Coffeïn vergleicht mit dem deutlich gelb oder grün gefärbten Rückstand, der beim Arbeiten nach *Keller* zuletzt erhalten wird.

Versetzt man, nachdem die vereinigten Chloroformauszüge abdestilliert worden sind, den Rückstand mit 100–120 cm³ Wasser und 20 cm³ $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure und erhitzt bis zum beginnenden Sieden, so ballt sich die Hauptmenge der Verunreinigungen zusammen. Man giesst dann heiss durch ein kleines Faltenfilter, wäscht mit heissem Wasser nach und erhält so ein Filtrat, das nur noch schwach gefärbt ist, nicht selten sogar völlig farblos erscheint. Dieses schwefelsaure Filtrat wird nun nach dem Erkalten unter Nachwaschen mit wenig Wasser in einen Scheidetrichter gebracht und nach Zugabe von 50 cm³ Aether während 15–20 Sekunden vorsichtig geschüttelt, wodurch auch von den in vorerwähntem Filtrate noch verbliebenen Verunreinigungen der grösste Teil entfernt und ein fast rein weisses Coffeïn-Sublimat garantiert wird. Die Aetherschicht färbt sich hierbei deutlich gelb bis grün. Dieses Ausschütteln mit Aether bringt nun jenen Fehler mit sich, von welchem unter I bereits bemerkt worden ist, dass er mit Absicht nicht umgangen wird.

Coffeïn ist in Aether recht schwer löslich; wird aber eine wässrige Coffeïnlösung auch nur kurze Zeit mit Aether geschüttelt, so hat man doch damit zu rechnen, dass eine wenn auch sehr kleine Menge Coffeïn vom Aether aufgenommen und dadurch für die eigentliche Coffeïnbestimmung verloren wird. Will man nun gleichwohl diesen Fehler aus bereits genanntem Grunde in den Arbeitsgang eines Verfahrens zur quantitativen Coffeïnbestimmung aufnehmen, so ist dies jedenfalls nur dann zulässig, wenn man sich vorher über seine Grösse und die hieraus zu ziehenden Konsequenzen Rechenschaft gibt.

Bei der Ermittlung des Coffeïngehaltes in den von Herrn Dr. *Besson* mir überlassenen Teemustern wurde in 25 Fällen der gefärbte Aetherauszug nach seiner Trennung von der schwefelsauren wässrigen Coffeïnlösung in eine flache Glasschale ohne Ausguss gegeben, der Aether der freiwilligen Verdunstung überlassen und dann der Rückstand der Sublimation unterworfen. Von den nachstehenden beiden Zahlenreihen gibt die linke an, um welchen Betrag das Uhrglas nach erfolgter Sublimation an Gewicht zugenommen hat, während die rechte in Prozenten anzeigt, wie gross der durch die Ausschüttelung mit Aether bedingte Coffeïnverlust ist, unter der Voraussetzung, dass die in der linken Zahlenreihe enthaltenen Gewichtsunterschiede in ihrem ganzen Betrage als Coffeïn anzusprechen sind.

Aus je 3 g Tee:

Gewichtsdifferenz in mg	in % Coffeïn umgerechnet
1,6	0,05
1,6	0,05
1,6	0,05
2,0	0,07
2,2	0,07
2,0	0,07
2,2	0,07

Gewichtsdifferenz in mg	in % Coffein umgerechnet
1,8	0,06
1,6	0,05
1,8	0,06
2,0	0,07
1,2	0,04
1,2	0,04
1,8	0,06
2,0	0,07
1,6	0,05
2,2	0,07
2,1	0,07
2,1	0,07
2,2	0,07
2,0	0,07
1,4	0,05
1,6	0,05
2,2	0,07
1,4	0,05

$$\underline{1,50 : 25 = 0,06\%}$$

Zu diesen beiden Zahlenreihen ist folgendes zu bemerken: Als Mittel aus den auf Coffein umgerechneten Gewichtsdifferenzen ergibt sich der Betrag von 0,06%, um welchen die Coffeinbestimmungen durch die Ausschüttelung mit Aether durchschnittlich zu niedrig ausfallen.

Analoge Versuche mit reinem wasserfreiem Coffein, wobei dieses in 100—120 cm³ Wasser gelöst und nach Zusatz von 20 cm³ $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure während 15—20 Sekunden mit 50 cm³ Aether geschüttelt wurde, ergaben an sublimiertem Coffein aus dem Rückstande des Aetherauszuges

bei Versuch 1	0,0012 g	entsprechend 0,04 %	Coffein, berechnet auf Verwendung von 3 g Tee
»	»	2	0,0018 g entsprechend 0,06 %
			» berechnet auf Verwendung von 3 g Tee
»	»	3	0,0018 g entsprechend 0,06 %
			» berechnet auf Verwendung von 3 g Tee

Auch bei diesen Versuchen mit reinem Coffein gingen also jeweils Coffeinemengen in den Aether über, die den in obigen beiden Zahlenreihen enthaltenen Werten entsprechen.

Der durch die Ausschüttelung mit Aether absichtlich in die Vorschrift zur Coffeinbestimmung hineingetragene Fehler muss nun, wenn auf der Wirklichkeit möglichst nahe kommende Resultate Wert gelegt wird, in geeigneter Weise korrigiert werden. Der Vorschlag für diese Korrektur geht dahin, den aus dem Gewichte des sublimierten Coffeins berechneten Coffeingehalt eines Tees um den Betrag von 0,06% zu erhöhen. Dieser

Betrag ist mitunter etwas grösser als dem durch die Ausschüttelung mit Aether begangenen Fehler entsprechen würde; er trägt dann aber gleichzeitig auch der Tatsache Rücksicht, dass bei den Ausschüttelungen mit Chloroform ein Verlust von rund 1 mg Coffein als wahrscheinlich anzunehmen ist. Auch wenn diese Korrektur unterbleibt, darf jedenfalls behauptet werden, dass bei Coffeinbestimmungen in Tee nach dem Sublimierverfahren die Fehlergrenze den Wert von 0,1 % nicht überschreitet; und eine Methode, welche diesen Grad von Genauigkeit gewährleistet, ist in diesem Falle für die Bedürfnisse der Praxis des Lebensmittelchemikers durchaus zureichend.

Die prinzipielle Frage, ob es statthaft ist, solche Fehler wie der hier unter V diskutierte mit Absicht zu begehen und dann nachher zu korrigieren, braucht kaum näher erörtert zu werden. In die dritte Auflage des Lebensmittelbuches sind verschiedene Untersuchungsmethoden aufgenommen worden, die in ähnlicher Weise mit Korrektionsfaktoren arbeiten. Sie alle sind durchaus existenzberechtigt und, sofern ihnen kein anderer Mangel anhaftet als dieser, für die Praxis verwendbar, wenn sie gegenüber bisher gebräuchlichen Verfahren eine Verbesserung bedeuten, indem sie entweder zuverlässigere Resultate liefern oder rationeller zu arbeiten erlauben. Bedingung ist nur, dass ein solcher Korrektionsfaktor jeweils als Errungenschaft aus einwandfreien Ueberlegungen oder genügend zahlreichen Versuchen in die Rechnung eingesetzt werden kann. Im übrigen wird im zweiten Teile der vorliegenden Arbeit auf dieses Reinigungsverfahren mit Aether noch einmal zurückzukommen sein.

VI.

Aus der grossen Tabelle, welche im zweiten Teile dieser Arbeit zum Abdrucke gelangt, ist ersichtlich, dass bei der Untersuchung der dort verzeichneten Teemuster jeweils auch der Wassergehalt bestimmt worden ist. Dies hatte zu geschehen, weil untersucht werden sollte, ob es nicht ratsam sei, sofern bei den Teemustern des Handels der Wassergehalt innerhalb weiterer Grenzen schwankt, den Coffeingehalt auf die wasserfreie Ware berechnet anzugeben. Ebenso wie der Coffeingehalt eines Tees von dessen Gehalt an sogenannten Stengeln in einer gewissen Abhängigkeit stehen konnte, wovon an anderer Stelle zu reden sein wird, so war dies auch mit Beziehung darauf denkbar, ob der Tee mehr oder weniger wasserhaltig ist. Die Zusammenstellung der Wasserbestimmungen hat ergeben, dass es nicht nötig ist, die Angabe des Coffeingehaltes noch durch eine weitere Umrechnung zu komplizieren; über die Wasserbestimmung selbst muss aber noch ein Wort gesagt werden.

Ihre Ausführung wurde in der Weise vorgenommen, dass eine genau abgewogene Menge von etwa 3 g feingemahlenem Tee in einer Platinschale während 4 Stunden im Glyzerintrockenschranke getrocknet und dann aus

der Gewichtsabnahme der Wassergehalt berechnet wurde. In der dritten Auflage des Lebensmittelbuches wird für die Ermittlung des Wassergehaltes in Tee auf den Abschnitt *Gewürze* hingewiesen, und dort findet sich die Vorschrift, dass *gepulvertes* Material verwendet werden soll, das dann allerdings, wie auch bei der Bestimmung des Wassers in geröstetem Kaffee, während kürzerer Zeit und im Wassertrockenschranke getrocknet wird. Nun soll aber bei der in Vorbereitung befindlichen Revision des Abschnittes *Gewürze* die Vorschrift für die Wasserbestimmung dahin abgeändert werden, dass die Destillationsmethode mit Petroleum oder Xylol eingeführt wird, die das Lebensmittelbuch ja auch bereits für Rohkaffee empfiehlt. Dieses Destillationsverfahren wird jedenfalls auch für Tee recht gut brauchbar sein, und zwar vermutlich besser, wenn der Tee hierfür nicht gemahlen wird. Trocknet man Tee während längerer Zeit im Wasser- oder Glycerintrockenschranke, so verflüchtigen sich geringe Mengen von Coffein, die bei feiner Mahlung des Tees infolge der starken Oberflächenvergrößerung absolut genommen beträchtlicher sein werden, als bei nicht zerkleinertem Tee. Relativ sind diese Coffeinverluste aber so unbedeutend — *P. A. Du Pasquier* ¹⁾ hat festgestellt, dass Mengen von reinem Coffein im Betrage von 0,11 bis 0,13 g beim Trocknen bei 105° innerhalb 3—4 Stunden durchschnittlich 2 mg an Gewicht verlieren — dass sie für eine Wasserbestimmung in Tee nach dem Trocknungsverfahren gar nicht in Betracht fallen.

Schwefelsäurebestimmung in Gegenwart von Phosphorsäure.

Von Th. von FELLEBERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des schweiz. Gesundheitsamtes,
Vorstand: F. Schaffer.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung über Weine mit schwach alkalischen Aschen geben *W. I. Baragiola* und *Ch. Godet* ²⁾ an, dass die Schwefelsäurebestimmung in Gegenwart von Phosphaten zu hohe Resultate liefere. Auf diesen Fehler führen sie es zurück, dass sie bei Aschenanalysen von Weinen als Summe der einzelnen Bestandteile Werte von 104—105% erhalten haben. Die genannten Autoren verweisen dabei auch auf frühere Versuche von *W. I. Baragiola* und *O. Schuppli* ³⁾, wonach bei Bestimmung von Schwefelsäure im Rückstand der Schwefligsäuredestillation unter Phosphorsäurezusatz nach *Haas* um 9—11% zu hohe Werte erhalten worden sind.

Da ich gerade einige Schwefelsäurebestimmungen in Aschen auszuführen hatte, schien es mir angezeigt, zu untersuchen, wie gross ungefähr der

¹⁾ l. c.

²⁾ Z. U. N. G. 1915, 30, 97.

³⁾ Z. U. N. G. 1915, 29, 207.