

Die Bestimmung des Coffeïns in Tee nach dem Sublimierverfahren. Dritter 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): **7 (1916)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984118>

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.

Die Bestimmung des Coffeïns in Tee nach dem Sublimierverfahren.

(Dritte Mitteilung über quantitatives Sublimieren.)

Von E. PHILIPPE.

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

Dritter Teil.

XII.

Den beiden ersten Teilen der vorliegenden Arbeit über die Bestimmung des Coffeïns in Tee nach dem Sublimierverfahren hat noch ein kurzer Schlussteil zu folgen. Vor allem deshalb, weil man zu erwarten berechtigt ist, dass dieses Verfahren zu andern Coffeïnbestimmungsmethoden in Parallele gesetzt und hierdurch erst der Hauptbeweis für seine Zuverlässigkeit erbracht wird. Bereits konnte ja gewiss gezeigt werden, dass reines, wasserfreies Coffeïns sich sozusagen mit absoluter Genauigkeit quantitativ sublimieren lässt; ¹⁾ eine Reihe von Einwänden, die sich etwa gegen die Anwendung des Sublimierverfahrens zur Bestimmung des Coffeïns in Kaffee und Tee hätten erheben lassen, konnte zum voraus widerlegt werden; bei der Untersuchung von 39 Teemustern zeigte es sich, dass bei Doppelbestimmungen die Resultate nur unbedeutend von einander abweichen; und endlich ergab sich auch bei der Ermittlung des Coffeïngehaltes in 2 Proben von Teestengeln, ²⁾ dass die nach dem Sublimierverfahren erhaltenen Resultate mit den von einem andern Analytiker und nach anderer Methode gewonnenen sehr gut übereinstimmten. Eine eigentliche Ueberprüfung des Sublimierverfahrens durch Vergleich mit andern Coffeïnbestimmungsmethoden stand aber noch aus.

Die Entscheidung der Frage, welche Methoden der quantitativen Bestimmung des Coffeïns herangezogen werden sollten, um an ihnen zu messen, bis zu welchem Grade das Sublimierverfahren auf Zuverlässigkeit Anspruch erheben darf, konnte nicht schwer fallen. Auf der einen Seite war es sehr naheliegend, die bisher im Schweiz. Lebensmittelbuche empfohlene Methode nach *Keller* zum Vergleiche heranzuziehen; anderseits musste die sehr exakte, wenn auch ziemlich umständliche Methode nach *Lendrich* und *Nottbohm* ³⁾, welche in die Entwürfe zur Neuausgabe der deutschen amtlichen Vereinbarungen zur Untersuchung von Nahrungsmitteln aufgenommen worden ist, ⁴⁾ für den beabsichtigten Zweck sehr geeignet erscheinen. Ist sie doch auch

¹⁾ Diese Mitteilungen 1915, 179.

²⁾ Ebenda 1915, 246.

³⁾ Z. U. N. G. 1909, 17, 241.

⁴⁾ Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel, herausgeg. vom Kaiserl. Gesundheitsamt; Heft 5: Kaffee, 1915, S. 18.

für die dritte Auflage des Schweiz. Lebensmittelbuches seinerzeit in dem Sinne vorgeschlagen worden, dass sie neben dem Sublimierverfahren hätte Aufnahme finden sollen.¹⁾

Ueber das Verfahren nach *Keller* ist im ersten Teile dieser Arbeit ausführlich geredet worden. In Ergänzung zu den dort sich findenden Ausführungen braucht hier nur noch darauf hingewiesen zu werden, dass die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen, um sie nach den mit dem Sublimierverfahren sowie nach *Lendrich* und *Nottbohm* gewonnenen vergleichen zu können, auf wasserfreies Coffein umgerechnet werden müssen, da nach *Keller* der Trockenrückstand einer wässerigen Lösung gewogen und der Berechnung des Coffeingehaltes zu Grunde gelegt wird, also hier das Molekulargewicht $212 = \text{Coffein} + \text{H}_2\text{O}$ massgebend ist, während nach dem Sublimierverfahren sowie nach *Lendrich* und *Nottbohm* der Rückstand des *Chloroform*auszuges direkt als wasserfreies Coffein gewogen werden kann. Ferner ist daran zu erinnern, dass das *Keller'sche* Verfahren überhaupt nur dann einigermaßen zuverlässig erscheint, wenn der noch recht beträchtliche Mengen von Verunreinigungen enthaltende Trockenrückstand nach *Kjeldahl* auf Stickstoff weiter verarbeitet wird und erst das Ergebnis der Stickstoffbestimmung die Grundlage für die Berechnung des Coffeingehaltes bildet.

Die Methode von *Lendrich* und *Nottbohm* ist für die Bestimmung des Coffeins in *Kaffee* ausgearbeitet worden. Ihre Ausführung gestaltet sich nach der in den bereits erwähnten deutschen «Entwürfen zu Festsetzungen über Lebensmittel» enthaltenen Vorschrift wie folgt:

«20 g des feingemahlene Kaffees werden in einem Becherglase mit 10 cm^3 10%iger Ammoniaklösung versetzt, sofort durchgemischt und unter zeitweiligem Umrühren bei rohem Kaffee 2 Stunden, bei geröstetem Kaffee 1 Stunde stehen gelassen. Hierauf wird das Pulver mit 20 bis 30 g grobkörnigem Quarzpulver gemischt, verlustlos in einen Extraktionsapparat gebracht und etwa 3 Stunden lang mit Tetrachlorkohlenstoff unter Erhitzung des Extraktionskolbens auf einem Drahtnetze ausgezogen. Dem Auszuge wird etwa 1 g festes Paraffin zugesetzt, hierauf der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand zunächst mit 50, dann dreimal mit je 25 cm^3 möglichst heissem Wasser ausgezogen. Die abgekühlten wässerigen Auszüge werden durch ein angefeuchtetes Filter filtriert, wobei zu vermeiden ist, dass Teile der Paraffinschicht auf das Filter gelangen, und das Filter mit heissem Wasser ausgewaschen. Das auf Zimmertemperatur abgekühlte Filtrat wird bei rohem Kaffee mit 10 cm^3 , bei geröstetem mit 30 cm^3 einer 1%igen Kaliumpermanganatlösung versetzt und 15 Minuten stehen gelassen. Hierauf wird das Mangan unter Zutropfen einer 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung, die ausserdem 1% Essigsäure enthält, zur Abscheidung gebracht. Das Gemisch wird etwa $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, der Niederschlag abfiltriert und mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird

¹ Antrag des inzwischen verstorbenen Dr. *His-Chur*.

in einer Schale (am besten einer gläsernen) auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand $\frac{1}{4}$ Stunde im Dampftrockenschrank getrocknet und mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Filtrieren und Auswaschen des Filters mit Chloroform wird das Lösungsmittel abdestilliert oder abgedunstet und das so erhaltene Coffein nach halbstündigem Trocknen im Dampftrockenschranke gewogen.»

Dieses Verfahren lässt sich mit sehr gutem Erfolge auch für die Bestimmung des Coffeins in Tee verwenden, wobei überdies noch eine Vereinfachung der Einzelheiten möglich ist. Zunächst hat sich aber gezeigt, dass man, da der durchschnittliche Prozentgehalt an Coffein bei Tee wesentlich höher ist als bei Kaffee, nicht von 20 g Teepulver auszugehen hat, sondern dass selbst bei Verwendung von nur 10 g die Zuverlässigkeit des Resultates nicht mit Sicherheit gewährleistet ist. Ich habe jeweils nur 5 g Teepulver in Arbeit genommen, andererseits aber die 10 cm³ Ammoniak beibehalten und damit in jeder Hinsicht befriedigende Ergebnisse erzielt. Das Umfüllen des feuchten Teepulvers in die Extraktionshülse lässt sich auch so ohne Schwierigkeit durchführen, wenn man im Becherglase gehörig mit Quarzsand vermischt und auch während des Umfüllens wiederholt mit Quarzsand gewissermassen nachwäscht. Bei diesem Mengenverhältnis zwischen Teepulver und Ammoniak ist man ganz sicher, dass alles im Tee noch gebundene Coffein in Freiheit gesetzt und nachher durch den Tetrachlorkohlenstoff extrahiert wird. Der Zusatz von Paraffin, der bei Kaffee den Zweck verfolgt, das in diesem enthaltene Fett zu entfernen, somit die nach *Keller* vorgeschriebene Entfettung des Kaffees mit Petroläther ersetzt, kann bei der Coffeinbestimmung in Tee unterbleiben, und demzufolge ist es auch nicht notwendig, die heissen wässerigen Auszüge des Tetrachlorkohlenstoff-Rückstandes vor der Filtration abzukühlen, wodurch eine Zeitersparnis erzielt wird.¹⁾ Im übrigen bin ich genau nach *Lendrich* und *Nottbohm* vorgegangen, deren Methode, so weit wenigstens meine Erfahrungen reichen, ausserordentlich zuverlässig ist und bei Doppelanalysen sehr gute Uebereinstimmung garantiert. Sie ist aber nicht einfacher als das Sublimierverfahren, sondern eher etwas komplizierter, indem sie neben Chloroform auch Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel für das Coffein benötigt und ausserdem für die Reinigung Kaliumpermanganat und Wasserstoffsperoxyd.

Für die Versuche, über deren Ergebnisse nachstehende Tabelle Rechenschaft ablegt, wurde ein Mischtee benützt, welcher in gleicher Weise wie der im ersten Teile dieser Arbeit unter IV erwähnte erhalten worden war, aber eine andere Zusammensetzung aufwies. Durch je 3 gleichartige Bestimmungen wurde in diesem Mischtee der Coffeingehalt nach dem Sublimierverfahren, nach der Methode von *Keller*, sowie nach derjenigen von *Lendrich* und *Nottbohm* ermittelt. Die Resultate dieser im ganzen 9 Bestimmungen

¹⁾ Mit diesen Abänderungen soll keine Ausarbeitung des Verfahrens von *Lendrich* und *Nottbohm* zu dessen Anwendung auf Tee gegeben sein; es handelte sich hier nur darum, eine Vergleichung der beiden Methoden zu ermöglichen.

müssten einmal zeigen, bis zu welchem Grade jeweils die 3 nach dem *gleichen* Verfahren durchgeführten Bestimmungen untereinander übereinstimmten, und zweitens, wie sich die nach *verschiedenen* Methoden vorgenommenen Bestimmungen zueinander verhielten.

Es wurden gefunden (in % wasserfreien Coffeins ausgedrückt):

	Nach <i>Keller</i>	Nach dem Sublimier- verfahren	Nach <i>Lendrich</i> u. <i>Nottbohm</i>
I.	3,00	3,13	3,22
II.	3,10	3,18	3,24
III.	3,11 Mittel 3,07	3,19 Mittel 3,17	3,25 Mittel 3,24

Die für das *Keller*'sche Verfahren angeführten Zahlen beziehen sich hier auf die Ergebnisse der Stickstoffbestimmung. Gravimetrisch, d. h. durch Wägung des nach *Keller* erhaltenen Rohcoffeins, waren für Coffein + H₂O in den beiden ersten Fällen Werte von 3,80 und 3,75 % erhalten worden, was, auf wasserfreies Coffein umgerechnet, 3,48 und 3,43 % ergibt, also beträchtlich höhere Werte als die mit Hilfe der Stickstoffbestimmung ermittelten, was ohne Zweifel auf die Verunreinigungen zurückzuführen ist, deren Wirkung durch die Stickstoffbestimmung ausgeschaltet wird. Im dritten Falle wurde auf die Durchführung der gravimetrischen Bestimmung verzichtet und das Filtrat des nach *Keller* gewonnenen wässerigen Auszuges direkt auf Stickstoff verarbeitet. Schon früher hatte ich einmal Veranlassung genommen, bei einem Tee, der nach dem Sublimierverfahren 2,62 % wasserfreies Coffein = 2,86 % Coffein + H₂O ergeben hatte, auch die *Keller*'sche Methode zum Vergleiche heranzuziehen und hierbei gravimetrisch 2,92, 3,18 und 3,35 % (als Coffein + H₂O angegeben) gefunden, was beweist, dass nicht nur auch hier die gravimetrischen Resultate zu hoch ausfielen, sondern auch die Uebereinstimmung mehrerer mit dem gleichen Untersuchungsmaterial vorgenommener Bestimmungen unter Umständen recht wenig befriedigend sein kann. Die *Keller*'sche Methode hat zu ihrer Zeit gewiss schätzenswerte Dienste geleistet; heute darf man ihre Bedeutung getrost zu einer historischen werden lassen.

Bei den ersten Bestimmungen des Coffeins in dem Mischtee nach dem Verfahren von *Lendrich* und *Nottbohm* wurde genau nach der in den «Entwürfen» stehenden Vorschrift gearbeitet. Mit dem einzigen Unterschiede, dass mit Rücksicht auf die Grösse der benützten Extraktionshülsen nur 10 g Tee und 5 cm³ Ammoniak verwendet wurden. Die erste Bestimmung ergab nur 2,05 % Coffein, eine zweite, bei welcher Teepulver und Ammoniak im Becherglase besonders innig vermischt wurden, 2,64 %. Aber erst, als neben 10 cm³ Ammoniak nur 5 g Tee verwendet wurden, gelang es bei reichlich dreistündiger Dauer der Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff in drei aufeinander folgenden Bestimmungen die in der Tabelle verzeichneten, sehr gut übereinstimmenden Werte zu erhalten. Von einer kleinen Vereinfachung der Methode in ihrer Anwendung auf Tee ist bereits oben die Rede gewesen.

Die nach dem Sublimierverfahren erhaltenen Resultate neigen durchaus nach der Seite der nach *Lendrich* und *Nottbohm* ermittelten Zahlen hin. Sie

sind ebenso wie jene direkt, d. h. ohne das Hilfsmittel der Stickstoffbestimmung, gewonnen worden, zeigen unter sich und im Vergleiche zu jenen nur sehr geringe Abweichungen, und die Mittelwerte von 3,17 und 3,24 % ergeben, mit nur *einer* Dezimale ausgedrückt, beide den Betrag von 3,2 %. Ein Tee, in dessen Besitz ich nachträglich gelangte, lieferte nach dem Sublimierverfahren 2,88, nach *Lendrich* und *Nottbohm* 2,93 % Coffein, in der vereinfachten Ausdrucksweise also in beiden Fällen 2,9 %. Auch hier lässt die Uebereinstimmung kaum etwas zu wünschen übrig. Richtig ist freilich, dass, worin *E. Müller*¹⁾ einen Nachteil zu erblicken scheint, das Sublimierverfahren in der von mir vorgeschlagenen Form der Ausführung den Besitz eines besonders hierfür konstruierten Apparates voraussetzt. Die Anschaffung dieses mit Absicht nicht geschützten Apparates ist aber mit so geringen Kosten verbunden, dass das Budget eines jeden unserer schweizerischen amtlichen Laboratorien diese Belastung wohl aushalten dürfte.

XIII.

Aus der Gesamtheit der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen und diskutierten Versuche lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Das Sublimierverfahren zur quantitativen Bestimmung des Coffeins in Tee ergibt zuverlässigere Werte als die bisher im Schweiz. Lebensmittelbuche empfohlene Methode nach *Keller*, und zwar ohne dass eine Kontrolle durch die Stickstoffbestimmung erforderlich wäre.
2. Das Sublimierverfahren lässt sich mit praktisch gleicher Zuverlässigkeit anwenden wie die als ausserordentlich exakt befundene Methode von *Lendrich* und *Nottbohm*.
3. Es darf behauptet werden, dass das Sublimierverfahren einen geringeren Zeitaufwand benötigt als die Methode von *Lendrich* und *Nottbohm*, da es sich aus einer geringeren Anzahl von Einzeloperationen zusammensetzt, unter denen einzig der Prozess der Sublimation selbst von längerer (1—2 Stunden) Dauer ist, während alle übrigen Operationen sich in rascher Aufeinanderfolge, teilweise sogar nebeneinander, durchführen lassen.

Nachdem sich gezeigt hat, dass das ursprünglich vorgeschlagene Reinigungsverfahren durch Ausschütteln mit Aether ohne nennenswerte Beeinflussung der Resultate entbehrt werden kann, wäre in die Gesamtausgabe der dritten Auflage des Schweiz. Lebensmittelbuches für die Vorschrift zur Bestimmung des Coffeingehaltes von Tee folgender Wortlaut einzusetzen:

«In einen Scheidetrichter von etwa $\frac{1}{2}$ L. Inhalt gibt man 10 cm³ Ammoniakflüssigkeit, setzt dann 5 g feingemahlene Tee zu, schwenkt vorsichtig um bis alles Teepulver benetzt ist, und lässt einige Minuten stehen. Sodann wird viermal mit je 50 cm³ Chloroform während je 3 Minuten geschüttelt und das Chloroform jeweils durch ein kleines Faltenfilter in

¹⁾ Diese Mitteilungen 1915, 252.

einen Erlenmeyer abgelassen. Die vereinigten Filtrate werden aus dem heissen Wasserbade abdestilliert. Den Rückstand versetzt man mit etwa 120 cm³ Wasser und 20 cm³ $\frac{11}{10}$ Schwefelsäure und erhitzt auf freier Flamme bis zum Sieden, worauf heiss filtriert und mit heissem Wasser nachgewaschen wird. Das Filtrat kühlt man ab, bringt es unter Nachwaschen mit wenig Wasser in den inzwischen gereinigten Scheidetrichter, gibt 10 cm³ Ammoniakflüssigkeit und einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und schüttelt wie zu Anfang wieder viermal mit Chloroform aus. Die filtrierten und vereinigten Auszüge werden durch Abdestillieren des Chloroforms auf ein kleines Volumen gebracht, unter Nachspülen mit wenigen Tropfen Chloroform in eine flache Glasschale ohne Ausguss gebracht, an der Wärme zur Trockene verdunstet und in dem hierzu konstruierten Apparate der Sublimation unterworfen.»

Die Bestimmung des Pektins in Gewürzen.

Von Th. von FELLENERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Schweiz. Gesundheitsamtes.)

Vorstand: F. Schaffer.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich darauf hingewiesen, dass in allen Branntweinen, welche auf den Trestern vergoren worden sind, Methylalkohol nachzuweisen ist und dass sich aus Trestern oder Früchten mit Schwefelsäure oder, wie sich später zeigte, noch leichter mit Natronlauge, Methylalkohol abspalten lässt. Darauf fand ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. *Tschirch*²⁾ durch Untersuchung von Membranindrogen sämtlicher Gruppen, dass der Methylalkohol aus dem Pektin der Früchte entsteht. Es konnte ferner gezeigt werden,³⁾ dass Pektin der Methylester der Pektinsäure ist, welche bis dahin als isomer mit dem Pektin angesehen worden war.

Da der Methoxylgehalt der Pektine verschiedener Pflanzen, soweit die Erfahrung reicht, nicht sehr schwankt, lässt sich durch Bestimmung des abspaltbaren Methylalkohols in allen möglichen Pflanzenteilen der Pektin-gehalt bestimmen. In der vorliegenden Arbeit wurden eine grössere Anzahl solcher Bestimmungen in Gewürzen und in Pflanzenteilen, welche als Gewürzverfälschungsmittel Verwendung finden, vorgenommen.

Wir unterscheiden an dieser Stelle nicht zwischen Protopektin, der ebenfalls methoxylhaltigen, unlöslichen Muttersubstanz des Pektins und dem eigentlichen, wasserlöslichen Pektin. Beides wird in gleicher Weise bestimmt. Hingegen fallen hier die Abbauprodukte des Pektins ausser Betracht, da schon ihr erstes Glied, die Pektinsäure, methoxylfrei ist,

¹⁾ Diese Mitteilungen, 1913, 4, 122.

²⁾ Ebenda, 1914, 5, 172.

³⁾ Ebenda, 1914, 5, 225.