

sich an der Wanderung unter so kundigem Führer betheiligt haben, was sie gesehen und gehört, stets in dankbarer Erinnerung bleiben. Nur ein Mann, welcher, wie der Redner des Abends, in allen Theilen des langgestreckten Gebietes der tinctorialen Industrien zu Hause ist, welcher Weg und Steg in demselben kennt, welcher auf diesem Gebiete gepflegt, gesäet und geerntet hat, sei der Aufgabe gewachsen gewesen, diese grossartige Episode der organischen Chemie in den Rahmen einer einzigen Vorlesung zusammenzufassen.

Der Vorsitzende:

A. W. von Hofmann.

Der Schriftführer:

I. V.
W. Will.

Mittheilungen.

315. P. Dvorkovitch: Die Untersuchung chinesischer Thees¹⁾.

(Eingegangen am 30. Mai.)

In Anbetracht der Wichtigkeit, welche Proteïnsubstanzen und Tannin als Bestandtheile des Thees mit Rücksicht auf die Ernährung haben, schien es von Interesse, zu untersuchen, in wie weit der Werth des Thees von dem Gehalt an diesen Substanzen abhängig ist. Steht der Werth desselben in directem Verhältniss zu den hauptsächlichsten wirksamen Elementen, welche mehr oder weniger im Thee enthalten sind? Diese Frage hat bereits viele Chemiker beschäftigt.

Mulder, Peligot und Claus gingen von der Voraussetzung aus, dass der Thee wie andere Pflanzen, die Alkaloïde enthalten, wie z. B. Peruanische Rinde, Opium und andere, in seinen besseren Sorten mehr Theïn enthalten müsse als in den billigeren. Da wir jedoch keine exacten Methoden zur Bestimmung des Theïns besitzen, so gelangten sie zu gänzlich widersprechenden Resultaten. Claus stellte den Satz auf, dass die Theeblätter um so mehr Theïn enthalten, je älter sie sind. Indessen zeigten die classischen Arbeiten von Köllner, Makino und Ogasvari²⁾ über das Studium der Zusammensetzung von Theeblättern in ihren verschiedenen Entwicklungsstadien deutlich, dass das Blatt um so reicher an Theïn und Proteïnsubstanzen ist, je

¹⁾ Der St. Petersburger physikalisch-chemischen Gesellschaft mitgetheilt am 4/16. October 1890.

²⁾ Landw. Versuchsstation 33, 170.

jünger es ist. So enthielten Blätter, welche am 15. Mai gesammelt waren, 30.64 pCt. Proteinsubstanzen und 2.85 pCt. Thein, während sich in solchen, die am 30. November gesammelt waren, 17.14 pCt. Proteinsubstanzen und 1 pCt. Thein vorfanden.

Zöller schlug vor, den Werth des Thees auf Grund der Zusammensetzung seiner Asche zu bestimmen. Bezugnehmend auf eine einzige Analyse von Himalayathee gelangte er zu dem folgenden Schluss: »Je mehr Kalisalz und Phosphorsäure sich in der Asche vorfindet, auch wenn gleichzeitig nur etwas Kalk darin enthalten ist, um so werthvoller ist der Thee; enthält dagegen ein Thee viel Kalk und wenig Kali, so muss er als schlecht bezeichnet werden.«

Weyrich¹⁾ führte eine ganze Reihe von Untersuchungen über Theeaschen aus und gelangte zu dem Schluss, dass Zöller's Methode zur Werthbestimmung reinen Thees unbrauchbar ist und nur da angewandt werden kann, wo es sich um die Entdeckung von Verfälschungen im Thee handelt.

Bestimmung des Theins im Thee.

Es giebt viele Methoden zur Bestimmung des Theins. Alle können in 3 Kategorien eingetheilt werden.

1. Peligot's Methode. Diese Methode besteht in Folgendem: Zu einer Theelösung wird in Gegenwart einer unbeträchtlichen Menge Ammoniak Bleiacetat zugesetzt, bis sich der entstandene Niederschlag nicht mehr vermehrt. Darauf wird die Flüssigkeit filtrirt, das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, die Flüssigkeit auf ein kleines Volum eingengt und 24 Stunden absetzen gelassen. Die ausgeschiedenen Theinkrystalle werden darauf nochmals umkrystallisirt und das in der Mutterlauge zurückgebliebene Thein durch Titration mit Tannin bestimmt. Diese Methode ist äusserst zeitraubend, und überdies wird das Thein nur sehr selten in reinem Zustande erhalten.

2. Mulder's Methode. Eine Abkochung von Thee wird zur Syrupconsistenz eingengt, gebrannte Magnesia bis zur alkalischen Reaction zugesetzt und darauf zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird zu einem Pulver zermahlen und so lange mit Aether extrahirt, bis nach Verlauf einiger Tage der auf einem Uhrglas verdampfte Aether keine Spur von Thein mehr hinterlässt.

Diese Methode ist von andern Forschern vielfach modificirt worden, aber das Princip derselben, nämlich langes Erhitzen des Extracts mit alkalischen Flüssigkeiten, ist immer dasselbe geblieben. Einige schlagen vor, Kalk an Stelle der Magnesia anzuwenden, Andere extrahiren mit Benzol statt mit Aether und wieder Andere wenden dazu Chloroform

¹⁾ R. Weyrich. Ein Beitrag zur Chemie des Thees und Kaffees. Dorpat 1872.

an, indem sie nicht die Abkochung des Thees, sondern die Theeblätter selbst erhitzen.

Peligot hat schon auf die Ungenauigkeit dieser Methode hingewiesen. Er beobachtete, dass sich beim Erhitzen des Extracts mit Lauge Ammoniak entwickelt. Es ist also einleuchtend, dass dabei eine Zersetzung des Theïns stattfindet und man demgemäss zu wenig Theïn findet.

Vakenröder weist auf die Zersetzung des Theïns unter dem Einfluss von Lauge hin. Bei Anwendung von Peligot's Methode fand Weyrich in einem Thee 2.25 pCt. Theïn, während derselbe nach Mulder's Methode nur 1.53 pCt. lieferte. Weyrich giebt freilich eine andere Erklärung dafür; er sagt, das nach Peligot's Methode gewonnene Theïn sei unrein. Doch könnte dieser Umstand wohl kaum einen so grossen Einfluss haben, dass dadurch eine Differenz von 0.7 pCt. entstände.

In Wahrheit ist es unzweifelhaft, dass nach Mulder's Methode ein Theil des Theïns zerstört wird. Diese Thatsache erklärt es auch, wie Weyrich bei Anwendung der Mulder'schen Methode widersprechende Daten erhielt, welche ihn zu der Behauptung führten, der Theïngehalt eines Thees könne nicht dazu benutzt werden, den Werth desselben zu bestimmen.

3. Zöller's Methode. Im Hinblick auf die widersprechenden Resultate, welche bei Anwendung der obigen Methode erhalten wurden, arbeitete Zöller eine eigene Methode aus. Er übergiesst den getrockneten und zermahlenden Thee mit Schwefelsäure, mischt etwas durch und erwärmt auf dem Wasserbade, bis das Zellgewebe gänzlich aufgelöst ist. Darauf setzt er Wasser zu, behandelt die ganze Masse mit 86 procentigem Alkohol und entfärbt die alkoholische Lösung mit Thierkohle. Beim Eindampfen scheiden sich dann weisse Krystalle ab. Um die ganze Menge des Theïns zu gewinnen, ist es nothwendig, die Mutterlauge einzudampfen und mit Aether zu extrahiren.

Im Hinblick auf diese Angaben habe ich mich bemüht, eine exacte Methode zur Bestimmung des Theïns zu finden, welche sich zur praktischen Verwerthung eignen und mich in den Stand setzen sollte, genau und rasch die in einem Thee enthaltene Theïnmenge zu bestimmen.

Meine Methode ist die folgende: 10 g Thee werden sorgfältig gemahlen und mit 200 ccm siedenden Wassers übergossen. Fünf Minuten darauf wird die Flüssigkeit decantirt. Diese Operation wird dreimal wiederholt. Dann wird der Thee zweimal mit 200 ccm Wasser gekocht und zwar jedesmal so, dass sich das Wasser nicht oder nur schwach färbt. Das so erhaltene wasserreiche Extract wird auf 1 L verdünnt. Ein Theil dieses Extracts wird dreimal mit Petroleumäther gewaschen, um das fette Oel und die im Thee enthaltene braune Substanz zu entfernen. Schon Mulder hat auf diese Substanz aufmerksam gemacht.

Von der mit Petroleumäther gewaschenen Lösung nehme ich 600 ccm, entsprechend 6 g Thee, füge dazu 100 ccm einer Barytlösung (4 g Baryt auf 100 ccm Wasser), schüttele durch und filtrire sofort von dem entstandenen Niederschlag ab. Vom Filtrat nehme ich 583 g, entsprechend 5 g Thee, füge dazu 100 g einer Kochsalzlösung (20 g Salz auf 100 ccm Wasser) und schüttele dreimal mit Chloroform aus. Ich richte es dabei so ein, dass das Volum des Chloroforms gleich ist dem Volum der auszuschüttelnden Flüssigkeit, indem ich von letzterer jedesmal nur eine kleine Menge nehme, mit Chloroform schüttele, abtrenne und darauf eine neue Portion der Theelösung zusetze. Wenn man diese Vorschrift befolgt, so nimmt das Chloroform nach der dritten Ausschüttelung nichts mehr aus dem Extract auf. Im Ganzen wende ich 400 g Chloroform an. Darauf wird das Chloroform abgetrieben, jedoch nicht vollständig; wenn nur noch ein kleiner Theil desselben sich in dem Kolben befindet, giesse ich in eine vorher gewogene, kleine, mit ebenem Boden versehene Krystallisationsschale ab, spüle den Kolben zweimal mit einer kleinen Menge Chloroform aus und trockne darauf die Schale mit dem Thein bei 100° C. im Luftbade.

Man erhält so absolut weisses Thein in schönen nadelförmigen Krystallen.

Um meine Methode zu prüfen, löste ich 0.300 g getrockneten Theins bei 100° C. in Wasser, setzte 1 g Tannin dazu und darauf die Lösung von kaustischem Baryt und Wasser. Im Ganzen erhielt ich 200 g Lösung.

Erster Versuch. Ich mischte 100 g der filtrirten Lösung, welche 0.15 g Thein enthält, mit 5 g Kochsalz und schüttelte mit Chloroform aus.

Es wurden 0.1495 g Thein erhalten.

Zweiter Versuch. 85 g der filtrirten Lösung gaben 0.1258 g Thein, oder 100 g Lösung enthielten 0.148 g Thein.

Das Waschen mit Petroleumäther ist nothwendig erstens zur Entfernung des ätherischen und zweitens zur Abscheidung der dem Thee eigenthümlichen braunen Substanz, wie ich schon oben bemerkte.

Bevor es mir gelungen war, die obige Methode auszuarbeiten, pflegte ich das Thein nach der Methode von John Bell¹⁾ zu bestimmen. Es interessirte mich daher, diese beiden Methoden mit einander zu vergleichen.

1. Nach Bell's Methode wurde in einem Thee 2.87 pCt. Thein gefunden, nach meiner Methode 3.00 pCt.

2. Eine schlechte Sorte Thee enthielt nach Bell bestimmt 0.90 pCt. Thein, nach meiner Methode 1.30 pCt.

¹⁾ Die Analyse und Verfälschungen der Nahrungsmittel, von J. Bell, Berlin 1832.

Es ist also ersichtlich, dass diejenigen Methoden zur Bestimmung des Theins, welche auf dem Mulder'schen Princip, d. h. auf dem Kochen des Thees mit Magnesia oder Kalk basirt sind, immer ungenaue Resultate liefern, indem sie stets einen zu geringen Thein-gehalt anzeigen. Diese Ungenauigkeit rührt davon her, dass sich das Thein unter Ammoniakentwicklung theilweise zersetzt. Der Grad der Zersetzung ist direct abhängig von der Quantität Magnesia oder Kalk, welche man anwendet, und von der Erhitzungsdauer.

Die Gährungsproducte des Thees.

Man nahm früher allgemein an, grüner und schwarzer Thee stammten von zwei verschiedenen Pflanzenspecies ab. Die Farbe der Thees rührt jedoch nur von der Art und Weise her, nach der sie präparirt sind.

Während zur Bereitung grünen Thees die frisch gesammelten Blätter zunächst 2 oder 3 Stunden in der Sonne getrocknet und darauf direct in Pfannen geröstet werden, werden die Blätter zur Gewinnung des schwarzen Thees einer vorherigen Gährung unterworfen, welche in Folgendem besteht. Die frisch gepflückten Blätter werden auf Bambusdecken 6—8 Stunden liegen gelassen, dann durch die Luft gestreut, darauf wieder in Haufen gesammelt und kurze Zeit einer weiteren Gährung unterworfen. Dabei werden die Blätter starr. Jeder Pflanzler hat seine eigene Methode der Gährung und der Erfolg ist dabei natürlich von der Geschicklichkeit des Arbeiters abhängig. Bei dem beschriebenen Process geht die grüne Farbe des Blattes in braun und bei dem darauf folgenden Rösten in schwarz über. Bei dem Gährungsprocess findet eine Zersetzung des Tannins statt. Dies zeigten Geissler's sofort vorgenommene Analysen. Er fand den durchschnittlichen Gehalt an Tannin in grünem, indischen Thee zu 16.38 pCt., in schwarzem dagegen, also nach der Gährung, zu 11.54 pCt. Daraus erklärt sich auch der mehr adstringirende Geschmack des ersteren.

Die Qualität eines Thees ist also abhängig von der Methode der Gährung. Ausser dass die unangenehme adstringirende Wirkung des Thees dadurch verringert wird, entsteht auch jenes feine Aroma, wodurch die chinesischen Thees so berühmt sind.

Dieser Process ist der Gährung des Weines ganz analog. Von ein und derselben Art von Trauben werden unter gleichen Bedingungen des Klimas und bei gleicher Bodenbeschaffenheit Weine von ganz verschiedenem Werth erzielt. Es ist einleuchtend, dass während des Gährungsprocesses der hauptsächlichste Theil des zerstörten Tannins in dem Blatte selbst verbleiben muss, und eine Bestimmung dieser Zersetzungsproducte würde mithin zusammenfallen mit einer Feststellung des Grades der Gährung, welchem das Blatt unterworfen wurde.

Es ist mir nun gelungen, eine Methode auszuarbeiten, welche nicht nur zur Bestimmung des Tannins im Thee anwendbar ist, son-

dern welche sich für all solche Substanzen eignet, in denen sich Tannin findet. Es ist mir beiläufig auch gelungen, die Menge der Substanzen zu bestimmen, welche sich im Thee bei der Gährung bilden.

Die Methode zur Bestimmung des Tannins und der Gährungsproducte des Thees.

Es sind viele Methoden zur Bestimmung des Tannins vorgeschlagen worden, doch zeigte sich bei der Durchsicht der Resultate der zahlreichen Untersuchungen, dass diese Methoden noch ungenauere Ergebnisse liefern als selbst die Bestimmung des Theins im Thee. Löwenthal hat eine Methode zur Bestimmung des Tannins ausgearbeitet, welche darin besteht, dass das Tannin mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von überschüssiger Indigocarminlösung oxydirt wird.

Das Grundprincip, auf dem Löwenthal seine Methode basirte, ist richtig, doch stösst man bei der praktischen Ausführung derselben auf mannigfache Schwierigkeiten. Es zeigte sich zunächst, dass die Menge des zur Oxydation des Tannins verwendeten Kaliumpermanganats direct abhängig ist von der Schnelligkeit, mit der dasselbe zugegossen wird. Je langsamer der Zusatz des Permanganats geschieht, um so weniger wird davon zur Oxydation des Tannins verbraucht. Die nächste Schwierigkeit ist die, dass es nicht immer bequem ist, eine Tanninlösung als Titer herzustellen, da es äusserst schwierig ist, Tannin in reinem Zustande zu erhalten.

Neubauer schlug vor, diese Schwierigkeit dadurch zu beseitigen, dass man den Titer nicht mit Beziehung auf Tannin, sondern mit Beziehung auf krystallisirte Oxalsäure herstelle, wobei er fand, dass 63 g Oxalsäure 41.20 g Tannin entsprechen. Ich werde im Folgenden zeigen, dass Neubauer etwas zu hohe Zahlen fand, wahrscheinlich weil er diese Daten aufstellte, indem er das Tannin unmittelbar mit Chamäleon oxydirte und nicht bei Gegenwart von Indigocarmin. In Wahrheit wird nach Löwenthal's Methode nicht die gesammte Tanninmenge oxydirt. Setzt man z. B. nach dem Auftreten der gelben Farbe, welche das Ende der Reaction anzeigt, noch mehr Kaliumpermanganat zu, so bemerkt man, dass zur vollständigen Oxydation noch eine weitere Menge Kaliumpermanganat verbraucht wird.

Zur Bestimmung des Tannins sind erforderlich:

1. Eine zehntelnormale Lösung von reiner Oxalsäure.
2. Eine Lösung von Permanganat, welche in der Weise bereitet ist, dass 130 g derselben 100 g einer zehntelnormalen Lösung von Oxalsäure entsprechen. Zu diesem Zweck werden 2.6 g in 1 Liter Wasser gelöst und der Titer hergestellt.
3. Etwa 50 g der reinen Indigocarminpaste, wie man sie gewöhnlich für mikroskopische Arbeiten braucht, werden mit Wasser gemischt und 50 g Vitriolöl zu der Lösung zugesetzt, darauf wird noch

1 Liter Wasser zugefügt und das Ganze filtrirt. Die Stärke dieser Lösung mit Beziehung auf Permanganat ist alsdann so, dass 25 ccm der Indigocarminlösung 20 ccm Chamäleon zu ihrer Oxydation brauchen.

4. Verdünnte Schwefelsäure (200 g Vitriolöl auf 1 Liter Wasser).

5. Eine Lösung von kaustischem Baryt (4 g auf 100 ccm Wasser).

Die Theelösung (10 g in 1 Liter Wasser) stellte ich mir in derselben Weise her, wie ich es oben bei der Bestimmung des Theins beschrieben habe.

Von dieser Lösung nahm ich $\frac{1}{25}$ der Gesamtmenge, also 40 ccm, setzte 500 ccm Wasser, 25 ccm der Indigocarminlösung und 25 ccm verdünnte Schwefelsäure zu und titrirte mit Kaliumpermanganat bis zum Auftreten der gelben Farbe.

Ich darf nicht unerwähnt lassen, dass ich den Zusatz des Permanganats in folgender Weise vornahm. Bei der Herstellung des Titers der Indigocarminlösung fügte ich unter Mischen 18 ccm Chamäleonlösung mit der Geschwindigkeit von 2—3 Tropfen in der Secunde zu und schliesslich jedesmal nur einen Tropfen, bis die gelbe Färbung eintrat. Bei der Titrirung des Thees mit Indigocarmin dagegen fügte ich gleich anfangs 23 ccm Permanganatlösung auf einmal zu, darauf 2—3 Tropfen pro Secunde und zuletzt jede Secunde einen Tropfen, bis die Reaction beendet war.

Ich beobachtete dabei die Regel, dass die Menge der zur Oxydation nothwendigen Chamäleonlösung 38 ccm im Ganzen nicht übersteigen soll. Wurde mehr davon gebraucht, so wendete ich von der oben erwähnten Theelösung einen kleineren Bruchtheil zur Bestimmung an. Ich brauchte nur entweder mehr von der Lösung zu nehmen oder das Permanganat langsamer zuzusetzen, so erhielt ich ganz abweichende Resultate.

Darauf nahm ich 80 ccm der Theelösung, fügte dazu 20 ccm Barytlösung, filtrirte und verwendete von dem Filtrat 50 ccm, welche $\frac{1}{25}$ des gesammten Theeextracts entsprechen. Hierzu fügte ich 500 ccm Wasser, 25 ccm der verdünnten Schwefelsäure und dann erst die Indigocarminlösung und titrirte nun mit Chamäleon in der Weise, dass ich anfangs unter Mischen 18 ccm desselben auf einmal zusetzte, darauf 2—3 Tropfen in der Secunde und zum Schluss einen Tropfen jede Secunde bis zum Auftreten der gelben Färbung. Die so verbrauchte Menge Chamäleon giebt nach Abzug des Indigocarmins, welcher zur Oxydation verbraucht wurde, die Menge der Zersetzungsproducte des Tannins an oder richtiger den Grad der Gährung, welcher das Theeblatt unterworfen worden war.

Den Procentgehalt des Tannins sowohl als der Gährungsproducte berechne ich in der Weise, dass ich die Zahl der Cubikcentimeter Chamäleonlösung, welche bei der Oxydation verbraucht wurden, auf Oxalsäure umrechne und dann mit 31,30 multiplicire in Anbetracht

der von mir gefundenen Thatsache, dass 63 g Oxalsäure 31.3 g Tannin und nicht, wie Neubauer fand, 41.20 g entsprechen.

Wie schon oben gezeigt wurde, ist die Einstellung des Titers der Chamäleonlösung auf Tannin eine äusserst schwierige Aufgabe; ich entschloss mich daher, den Titer zunächst auf Tannin einzustellen und dann zugleich festzustellen, in welcher Beziehung die Chamäleonlösung zur Oxalsäure steht. Ich löste 10 g reines Tannin in Wasser, beobachtete nach Hammer's Angabe die Temperatur und fand, dass die Lösung 4 pCt. Tannin enthielt. Von dieser Lösung nahm ich 50 g, entsprechend 2 g Tannin und füllte auf 1 L auf. Zu meinen Versuchen verwendete ich jedesmal 25 ccm dieser Lösung, 500 ccm Wasser und 25 ccm der Indigocarminlösung und setzte dann die Chamäleonlösung in der oben beschriebenen Weise zu.

Resultate der Analyse:

I.	25 ccm der Tanninlösung	verlangten	21 ccm Chamäleon.
II.	25 » »	»	20.9 » »
III.	25 » »	»	21 » »

1 g Tannin verlangt demgemäss zu seiner Oxydation 420 ccm Chamäleon, welche 320 ccm zehntel-normaler Oxalsäure entsprechen, oder 63 g Oxalsäure verlangen zu ihrer Oxydation ebensoviel Chamäleon, als zur Oxydation von 31.30 g Tannin erforderlich ist.

Eine Bestätigung meiner Schlussfolgerungen fand ich in den Arbeiten der Versammlung deutscher Chemiker, auf welcher Schröder's¹⁾ Vorschläge der Einführung einiger Veränderungen in Löwenthal's Methode angenommen wurden.

Schröder schlägt vor, Indigotin an Stelle des Indigocarmins anzuwenden. Er führt unter Anderem eine ganze Reihe von Versuchen an, welche zeigen, dass man um so mehr Chamäleon verbraucht, je schneller man dasselbe zusetzt, eine Thatsache, die auch von mir festgestellt wurde. Der Autor führt die Resultate von 4 Versuchen an:

Versuch No. 0. Zu einer Mischung von Tannin und Indigotin wurde Chamäleon mit der Geschwindigkeit von einem Tropfen in der Secunde zugesetzt bis zum Auftreten einer hellgrünen Färbung, darauf unter Umrühren der Flüssigkeit 2—3 Tropfen gleichzeitig, bis der Eintritt einer gelben Färbung stattfand.

Versuch No. 1. Von der Chamäleonlösung wurde sogleich immer 1 ccm gleichzeitig zugesetzt, 5—10 Secunden gemischt und dann beim Auftreten der hellgrünen Farbe 2—3 Tropfen gleichzeitig wie in Versuch No. 0.

Versuch No. 2. Es wurden am Anfang je 2 ccm Chamäleon gleichzeitig zugesetzt, 5—10 Secunden gemischt und dann beim Auftreten der hellgrünen Farbe je 2—3 Tropfen wie in Versuch No. 0.

Versuch No. 5. Je 5 ccm Chamäleon wurden gleichzeitig zugesetzt und darauf wie bei den vorher erwähnten Versuchen fortgefahren.

Die Resultate dieser Versuche wurden in folgende Tabelle eingeseiht:

¹⁾ Zeitschr. für analytische Chemie 1888, S. 121.

No. des Versuchs	10 ccm Tannin entsprechen 0.0017664 g trockenem Tannin. 20 ccm Indigotin verlangten Chamäleon		Auf das Tannin wurde Chamäleon verbraucht ccm	Trocknes Tannin erhalten g	Verhältniss zur Oxalsäure. 1 ccm Chamäleon = 0.003256 g Oxalsäure
	Jedesmal ccm	Mittel ccm			
No. 0 (bei 1 Tropfen)	18.1	18.2	7.5	0.002355	63 : 45.6
	18.2				
	18.2				
	18.3				
No. 1 (bei 1 ccm)	19.8	19.9	9.2	0.001920	63 : 37.1
	19.8				
	19.9				
	20.00				
No. 2 (bei 2 ccm)	20.5	20.4	9.7	0.001821	63 : 35.2
	20.3				
	20.4				
	20.4				
No. 5 (bei 5 ccm)	20.9	20.9	10.2	0.001732	63 : 33.5
	21.0				
	20.8				
	20.9				

Aus diesen Versuchen Schröder's geht hervor, dass bei seiner Titrationsmethode nicht die gesammte Menge des Tannins erhalten wird. Statt 0.0017664 g Tannin erhielt er bei dem fünften Versuch 0.001732 g. Das Verhältniss zur Oxalsäure aber ist 63 : 33.5, eine Zahl, welche der von mir gefundenen sehr nahe kommt.

Was die Anwendung von Indigotin an Stelle des Indigocarmins betrifft, so muss ich sagen, dass der Indigocarmin, welchen ich bei meinen zahlreichen Versuchen anwendete, sich stets als sehr rein erwies; der Umschlag von hellgrün in gelb war immer scharf markirt und die Behandlung verursachte keinerlei Schwierigkeiten. Seine Beziehung zum Chamäleon blieb zwei und oft selbst drei Wochen lang unverändert. Wenn man alle oben angeführten Vorschriften genau innehält, so ist man im Stande, stets die allergenaueste Bestimmung des Tannins zu erreichen.

In der folgenden Tabelle stelle ich die Resultate der Analysen von chinesischen Thees erster Ernte des Jahres 1890 zusammen:

Verhältniss der Bestandtheile des Thees nach dem
Trocknen bei 100° C.

No. des Thees	Wasser	Thein	Tannin	Gährungs- producte	Extractivstoffe	Gesamt- gehalt an Thein, Tannin und Gährungs- producten	Verhältniss der Stoffe zu einander		
							Thein pCt.	Tannin pCt.	Gährungs- producte pCt.
1	7.44	2.14	9.44	1.80	33.43	13.38	16.00	70.55	13.45
2	7.79	2.50	9.87	1.61	33.33	13.98	17.89	70.60	11.51
3	8.29	2.53	9.27	1.68	32.11	13.48	18.78	68.76	12.46
4	—	2.68	10.05	1.44	37.26	14.17	18.92	70.92	10.16
5	7.97	2.66	9.77	1.55	34.55	13.98	19.03	69.89	11.08
6	8.16	2.65	9.76	1.45	31.20	13.86	19.13	70.41	10.46
7	7.66	2.72	9.69	1.78	30.70	14.09	19.31	68.06	12.63
8	7.90	2.73	—	—	—	—	—	—	—
9	7.91	2.86	—	—	—	—	—	—	—
10	—	2.91	10.38	1.52	34.88	14.81	19.65	70.09	10.26
11	7.60	3.00	10.55	1.67	34.00	15.22	19.79	69.31	10.90
12	—	2.87	10.05	1.74	33.90	14.66	19.82	68.50	11.68
13	—	2.83	10.07	1.35	33.15	14.25	19.87	70.66	9.47
14	8.07	2.88	9.65	1.65	30.92	14.17	20.33	68.10	11.57
15	—	2.82	9.36	1.59	33.00	13.77	20.55	67.90	11.55
16	—	3.11	10.03	1.70	32.21	14.84	20.96	67.59	11.45
17	8.10	3.00	9.36	1.88	34.12	14.24	21.02	65.73	13.25
18	—	3.10	10.00	1.50	34.10	14.60	21.23	68.50	10.27
19	—	3.16	9.80	1.75	33.66	14.71	21.48	66.62	11.90
20	—	3.02	9.37	1.50	32.40	13.89	21.74	67.46	10.80
21	9.08	3.00	9.45	1.18	33.80	13.63	22.02	69.33	8.65
22	7.84	3.00	8.84	1.18	32.20	13.02	23.05	67.89	9.06
23	8.85	3.02	9.05	0.90	33.00	12.97	23.29	69.77	6.94
24	8.20	3.27	9.21	1.44	34.95	13.92	23.50	66.16	10.34
25	8.24	3.25	9.14	1.25	32.93	13.64	23.84	67.00	9.16
26	9.13	3.41	9.32	1.44	33.26	14.17	24.07	65.77	10.16
27	9.78	3.33	9.22	1.27	32.00	13.82	24.11	66.71	9.18
28	8.42	3.45	9.42	1.38	34.80	14.25	24.22	66.10	9.68
29	7.83	3.21	9.00	1.17	33.46	13.38	24.52	67.26	8.22

Aus der obigen Tabelle geht hervor, dass in den besten Sorten der Theeinhalt wächst, aber dies zeigt sich noch deutlicher, wenn wir das Verhältniss des Theeins zum Gesamtgehalt an Tannin und Gährungsproducten im Thee betrachten. Nehmen wir z. B. die Thees No. 11 und No. 22; ihr Gehalt an Theein erscheint auf den ersten Blick gleich; in Wirklichkeit aber sind diese Thees von ganz verschiedener Qualität. Wir brauchen nur auf ihre Beziehung zu einander zu blicken, um zu erkennen, dass zwischen ihnen eine grosse Verschiedenheit besteht. Im Thee No. 11 ist das Verhältniss des Theeins zum Gesamtgehalt an Tannin gleich 19.79 pCt., im Thee No. 22 beträgt dasselbe 23.05 pCt.

Je höher also das Verhältniss des Theeins zum Gesamtgehalt an Tannin und Gährungsproducten in einem Thee ist, um so werthvoller ist derselbe. Je regelmässiger die Gährung, um so besser der Thee. Die Regelmässigkeit der Gährung wird erkannt an dem Gehalt des Thees an Gährungsproducten.

Ich hoffe bald Gelegenheit zu haben, die Resultate der Untersuchung dieser Producte im Einzelnen mitzutheilen.

316. E. Noelting und G. A. Palmar: Ueber das Vorkommen von Aethylbenzol im technischen Xylol.

[Mittheilung aus der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Das Vorkommen des Aethylbenzols im Steinkohlentheer war bis jetzt noch nicht beobachtet worden, obgleich schon seit Jahren bekannt ist, dass der Benzolvorlauf Aethylalkohol enthält¹⁾. Vor längerer Zeit, als einmal versucht wurde, aus technischem Xylol nach der Jacobson'schen Methode²⁾ Paraxylol zu isoliren, wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, welcher bei 134°—138° siedete, und selbst in einem starken Kältegemisch nicht krystallisiren wollte. Diese Eigenschaft und der für Xylol etwas niedrige Siedepunkt erweckten in uns die Vermuthung, dass Aethylbenzol in demselben enthalten sei, und eine nähere Untersuchung bestätigte diese Ansicht.

¹⁾ Witt, diese Berichte X, Ref. 222.

²⁾ Diese Berichte X, 1009.