

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 6 (1915)
Heft: 6

Artikel: Die Bestimmung des Coffeins in Tee nach dem Sublimierverfahren. Zweiter Teil
Autor: Philippe, E. / Schaffer, F.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-984367>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 23.02.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM SCHWEIZ. GESUNDHEITSAMT

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE SUISSE DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE

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 6

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.)

Zweiter Teil.

VII.

Nachdem im ersten Teile dieser Arbeit¹⁾ einige Fragen von mehr grundlegender Bedeutung ihre Erörterung gefunden haben, wird es sich nun darum handeln, im einzelnen darzulegen, welche Ergebnisse die nach verschiedenen Richtungen hin, wenn auch in erster Linie zum Zwecke der Ermittlung des Coffeïngehaltes, durchgeführte Untersuchung von 39 Teeproben hat gewinnen lassen. Ergab sich die Disposition für den ersten Teil dieser dritten Mitteilung über quantitatives Sublimieren ohne weiteres aus dem Wortlaute der in die Neuausgabe des Schweizerischen Lebensmittelbuches aufgenommenen Vorschrift zur Bestimmung des Coffeïns in Kaffee und Tee, so lässt sich in gleich ungezwungener Weise aus der auf Seite 238 abgedruckten grossen Tabelle ableiten, in welcher Art die hier im zweiten Teile niedergelegten Ausführungen zu gliedern sind.

Zunächst halte ich es aber für zweckmässig, eine ausführliche Beschreibung des bei der Bestimmung des Coffeïns in Tee angewandten Verfahrens einzuschalten, aus welcher allerlei kleine Kunstgriffe ersehen werden mögen, deren ich mich jeweils mit Vorteil habe bedienen können. In der in das Lebensmittelbuch aufgenommenen offiziellen Vorschrift verbietet sich eine solche Ausführlichkeit von selbst.

¹⁾ Diese Mitteilungen 1915, 177.

In ein niederes Wägegläschen von bekanntem Gewicht werden auf der analytischen Wage 3 g feingemahlener Tee abgewogen, wobei es auf genaues Auswägen bis zur vierten Dezimale nicht ankommt; es genügt vielmehr, wenn die Abweichung nach oben oder unten den Betrag von 5 mg nicht übersteigt. Wer eine Wage besitzt, die mit einer Genauigkeit bis zu 5 mg zu wägen erlaubt, der kann sie unbedenklich benützen. Sodann gibt man in einen trockenen Scheidetrichter von etwa $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt 10 cm³ Ammoniakflüssigkeit, bringt die 3 g Tee dazu und dreht den etwas schräg gehaltenen Scheidetrichter langsam um seine Achse, damit alles Teepulver benetzt wird und das noch an Gerbstoff gebundene Coffein durch das Ammoniak in Freiheit gesetzt werden kann. Nach wenigen Minuten können nun aus einem Messzylinder 50 cm³ Chloroform zugegeben werden, worauf während drei Minuten kräftig geschüttelt wird. Nach den ersten Schüttelbewegungen empfiehlt es sich, bei umgekehrtem Scheidetrichter durch Oeffnen des Hahns den entstandenen Ueberdruck auszugleichen. Im weiteren Verlaufe der Ausschüttelungen ist dies dann nicht mehr nötig. Nach Ablauf der 3 Minuten wird das Chloroform bei nicht völlig geöffnetem Hahnen durch ein kleines Faltenfilter von etwa 4 cm Seitenlänge in einen 200—250 cm³ fassenden Erlenmeyer abgelassen, in welchen vorher 4—5 Siedesteinchen gegeben worden sind. Zeigt es sich, was meist der Fall ist, dass die Filtration dieses ersten Chloroformauszuges, der ja auch einen grossen Teil der Ammoniakflüssigkeit enthält, sich empfindlich verlangsamt, so durchstösst man das Filter mit einem dünnen Draht unten an seiner Spitze. Nachdem das Chloroform abgelaufen ist, wird der Trichter mit dem Filter auf den Scheidetrichter aufgesetzt und ein weiteres Quantum von 50 cm³ Chloroform so rasch auf das Filter gebracht, dass es zunächst den Trichter bis über den Filterrand anfüllt. Dies hat den Zweck, dass das Filter mit der zur folgenden Ausschüttelung zu verwendenden Chloroformmenge ausgewaschen wird und bietet die Gewähr dafür, dass schliesslich kein Coffein vom Filter zurückgehalten wird und für die Bestimmung verloren geht. Nun kann die zweite Ausschüttelung erfolgen, an welche dann die dritte und vierte anzuschliessen sind. Hierbei wird jeweils genau in der gleichen Weise verfahren, wie bei der ersten, so dass schliesslich 4 Chloroformauszüge gewonnen worden sind und ein dreimaliges Auswaschen des Filters stattgefunden hat. Um Zeit zu gewinnen und der Grösse des Erlenmeyers Rechnung zu tragen, habe ich jeweils schon die beiden ersten Chloroformauszüge aus einem inzwischen angewärmten Wasserbade abdestilliert; mittlerweile kann dann das zweite Auswaschen und die dritte Ausschüttelung vor sich gehen. Dem Rückstande der Destillation werden dann die beiden letzten Chloroformauszüge hinzugefügt, worauf auch diese abzudestillieren sind. Einschliesslich der beiden Destillationen lassen sich bis hierher alle Operationen bequem im Zeitraume einer Stunde erledigen, sofern rationell gearbeitet wird.

Der Rückstand der Chloroformauszüge wird mit heissem destilliertem Wasser (100—120 cm³) und 20 cm³ $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure oder einer äquivalenten

Menge von Schwefelsäure anderer Konzentration versetzt und auf freier Flamme zum Sieden erhitzt. Dieser Zusatz von Schwefelsäure hat auch dann zu erfolgen, wenn die in der offiziellen Anweisung vorläufig noch enthaltene Ausschüttelung mit Aether zur möglichsten Entfernung der letzten Verunreinigungen, wovon nachher noch die Rede sein wird, unterbleibt, da es sich hat feststellen lassen, dass nur unter dieser Bedingung die Hauptmenge der dem Destillationsrückstande anhaftenden Verunreinigungen sich in erwünschter Weise zusammenballt und eine klare, nur schwach gefärbte und leicht filtrierbare Coffeïnlösung erhalten wird. — Ursprünglich ¹⁾ hatte der Zusatz von Schwefelsäure einen andern Zweck, indem er durch Salzbildung das Coffeïn für die Dauer der Ausschüttelung mit Aether in eine Verbindung von geringerer Aetherlöslichkeit überführen sollte. Ich habe heute keine Veranlassung mehr, auf diesen Punkt besonderes Gewicht zu legen. — Ist der Siedepunkt der schwefelsauren wässerigen Coffeïnlösung erreicht, so wird heiss durch ein kleines Faltenfilter gegossen, mit heissem Wasser nachgewaschen und das gesamte Flüssigkeitsquantum nach dem Abkühlen unter Nachwaschen mit wenigen cm³ Wasser in den bereits zu Anfang benützten und inzwischen gereinigten Scheidetrichter gebracht, in welchen man bereits 10 cm³ Ammoniakflüssigkeit und einige Tropfen Phenolphthaleinlösung ²⁾ gegeben hat. Nunmehr wird wieder viermal während je 3 Minuten mit je 50 cm³ Chloroform ausgeschüttelt, wobei in genau der gleichen Weise zu verfahren ist wie bei der Behandlung des Teepulvers mit Chloroform. Auch hier wird also jeweils, nachdem sich die beiden Flüssigkeiten hinreichend getrennt haben, was meist nach kurzer Zeit der Fall ist, durch ein kleines Faltenfilter, dessen Spitze diesmal nicht durchstossen zu werden braucht, abgelassen. Auch hier wird jeweils das Filter mit der zur folgenden Ausschüttelung zu verwendenden Chloroformmenge gewaschen, und auch hier habe ich die beiden ersten und die beiden letzten Chloroformauszüge getrennt abdestilliert. Der Rückstand wird mit wenigen cm³ Chloroform in eine flache Glasschale ohne Ausguss gespült und hierauf bei gelinder Wärme (z. B. auf einem angeheizten Wassertrockenschrank, unter welchem die Flamme ausgelöscht worden ist; im Winter auch auf einem Heizkörper der Zentralheizung) zur Trockene gebracht. Jedenfalls ist zu vermeiden, dass das Chloroform in der Glasschale seinen Siedepunkt erreicht. Auch dieser zweite Teil der Coffeïnbestimmung bedingt keinen grossen Zeitaufwand. Er kann gewissermassen als Nebenbeschäftigung erledigt werden, da er den Analytiker nicht wie der erste Teil durch unmittelbar nacheinander ausführbare Operationen ununterbrochen in Anspruch nimmt, indem ja vor allem jeweils

¹⁾ Diese Mitteilungen 1913, 362.

²⁾ Ich bin mir sehr wohl bewusst, dass bei Gegenwart von Ammoniaksalzen Phenolphthalein als Indikator nicht verwendet werden soll. Es handelt sich aber hier einerseits nur darum, ein Kriterium dafür zu haben, dass die nun folgenden Ausschüttelungen mit Chloroform in deutlich alkalischem Medium vor sich gehen; andererseits wird die Abtrennung der beiden Flüssigkeitsschichten dadurch erleichtert, dass die Trennungsfläche durch den Uebergang von rot auf farblos besser gekennzeichnet ist.

etwas gewartet werden muss, bis die Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten sich vollzogen hat.

Ueber die nun folgende Sublimation des Coffeïns ist bereits in den früheren Mitteilungen über quantitatives Sublimieren das Nötige gesagt worden, so dass es genügt, wenn hier an dieser Stelle einige Einzelheiten erwähnt werden, die sich namentlich auf das Anfangsstadium der Sublimation beziehen, und deren Kenntniss für den Analytiker von Nutzen sein dürfte. Da die Verwendung des Sublimierapparates laufendes Wasser bedingt, empfiehlt es sich, ihn in der Ecke eines Laboratoriumstisches in unmittelbarer Nähe der Wasserleitung aufzubauen, zunächst also den Dreifuss mit Drahtnetz, auf welches ein mit Sandschicht versehener Blechteller gelegt wird, dort aufzustellen. Ist dies geschehen, so wird, nachdem die Schlauchverbindungen mit der Nickelkapsel für die Wasserzirkulation hergestellt sind, das Uhrglas, auf welches sublimiert werden soll, unter Zwischenschaltung des Gummiringes wasserdicht an die Kapsel angeschlossen. Dies kann in Zeit von weniger als 1 Minute in der Weise geschehen, dass man das Uhrglas mit der konvexen Seite nach oben vor dem Dreifuss auf die äusserste Ecke der Tischplatte legt, zuerst den Gummiring und dann bei von vornen in der Richtung des zirkulierenden Wassers um den Dreifuss herum verlaufenden Schlauchleitungen die Kapsel aufsetzt, welcher vorher die Spiralfederhaken angehängt worden sind, dann das Ganze mit der linken Hand unter Aufdrücken auf die Tischplatte festhält und nacheinander so verschiebt, dass der Uhrglasrand an den in Betracht kommenden Stellen über die Tischplatte frei hinausragt, worauf mit der rechten Hand die Haken an ihm befestigt werden. Nun wird das Ganze auf die auf der Sandschicht des Blechtellers ruhende Glasschale symmetrisch aufgesetzt, die Wasserzirkulation wird in Gang gebracht und der auf kleinste Flammengrösse eingestellte Pilzbrenner unter den Dreifuss geschoben. Glasschale und Uhrglas bedecken sich meist sofort auf der Innenseite mit einem feuchten Beschlag, der entfernt wird, indem man die Wasserzirkulation kurz unterbricht und die Kapsel mit dem Uhrglas wenige Sekunden lang nach Art eines halb aufgeklappten Deckels schräg über die Glasschale hält, bis kein Wasserbeschlag mehr an dieser und dem Uhrglas zu sehen ist. Einen Coffeïnverlust hat man hierbei nicht zu befürchten. Sodann wird das Uhrglas wieder wie vorher auf die Glasschale aufgelegt, die Wasserzirkulation wieder in Funktion gesetzt und die Sublimation sich selbst überlassen. Eine ständige Beaufsichtigung ist nicht erforderlich; man kann sich einer andern Arbeit zuwenden und hat sich nur von Zeit zu Zeit durch einen Blick davon zu überzeugen, ob alles in Ordnung ist, und nach und nach die Flamme des Pilzbrenners etwas zu verstärken.

Alles weitere braucht hier nicht noch einmal erörtert zu werden. Die erste Wägung des nach beendeter Sublimation in den Exsikkator gebrachten Uhrglases hat zu erfolgen, nachdem dessen Gewicht konstant geworden ist. Um hier wiederholte Wägungen zu vermeiden, habe ich jeweils, wenn die

Sublimation am Vormittag ausgeführt wurde, am Nachmittag gewogen, wenn sie am Nachmittag ausgeführt wurde, am folgenden Morgen. Man ist dann absolut sicher, Gewichtskonstanz erreicht zu haben.

Ich bin nun weit davon entfernt, mit der in den bisherigen Veröffentlichungen über quantitatives Sublimieren gegebenen Beschreibung der Art und Weise, wie verfahren werden soll, das letzte Wort in dem Sinne gesprochen haben zu wollen, als ob nun eine weitere Verbesserung oder Vereinfachung der Methode nicht mehr möglich sei. Es könnte mich im Gegenteil nur freuen, wenn aus der Praxis heraus Vorschläge zu weiterer Arbeits- und Zeitersparnis gemacht würden, ohne dass dabei die Zuverlässigkeit des Verfahrens zu leiden hätte. Den Anfang hierzu hat in einer gleichzeitig mit dieser Publikation erscheinenden Arbeit über die Bestimmung der Salizylsäure in Konfitüren *E. Müller*¹⁾ gemacht. Ich behalte mir vor, auf die Aussetzungen, zu denen sich dieser Autor mit Beziehung auf die Berechnung der von mir in einer früheren Veröffentlichung verzeichneten Resultate veranlasst sieht, demnächst zu antworten, sobald einige Versuche ausgeführt sein werden, die mir zu diesem Zwecke notwendig erscheinen. Hier an dieser Stelle kommt es mir nur darauf an, zu einigen Bemerkungen Stellung zu nehmen, welche den äusseren Verlauf des Sublimierverfahrens betreffen. Wenn *E. Müller* gefunden haben will, dass bei der Sublimation von Salizylsäure — und damit wohl auch bei der von Benzoesäure — die Wasserkühlung in geeigneter Weise durch Luftkühlung ersetzt und hierdurch die Verwendung der Nickelkapsel mit Gummiring und Spiralfederhaken überflüssig gemacht werden kann, so habe ich keinen Grund, einem dahin gehenden Vorschlage anders als zustimmend zu begegnen, sofern die Genauigkeit des Verfahrens durch diese Abänderung in der Tat nicht leidet. Für die Sublimation von Coffein hingegen, das erst bei 177—178° sublimiert, dürfte die Luftkühlung ungenügend sein, da hier wesentlich höhere Temperaturen angewendet werden müssen als bei Salizylsäure und Benzoesäure und dazu noch während längerer Zeit. In der Benützung von Nickelschalen an Stelle von Glasschalen für die Sublimation kann ich deshalb keinen Vorteil erblicken, weil ich es für sehr wünschenswert halte, den Vorgang des Sublimierens verfolgen und überwachen zu können, was gerade bei Glasschalen vermöge ihrer Durchsichtigkeit sehr leicht möglich ist. Es hat durchaus nichts zu bedeuten, wenn ein Teil der zu sublimierenden Substanz seinen Weg vom Boden der Schale zunächst über deren Seitenwand und Rand nimmt und sich dann erst auf dem Uhrglase festsetzt. So hat mich z. B. das Bestreben, während der Sublimation jederzeit nach Möglichkeit alles überschauen zu können, auch dazu geführt, in die Bahn der Wasserzirkulation wenige Zentimeter unterhalb des Ansatzes des Gummischlauches am Wasserhahn ein kurzes Glasrohr einzuschalten, das eine stete Kontrolle der Wasserströmung gestattet. Ein Springen der Glasschale kann bei vorsichtigem Arbeiten und einiger Uebung als nahezu ausgeschlossen gelten.

¹⁾ Diese Mitteilungen 1915, 251.

Nr.	Herkunft und Bezeichnung	Wasser- gehalt in %	Coffeingehalt in %						Gehalt an verholzten Stengel- teilen in %
			Auf wasserfreies Coffein berechnet					Berech- net auf Coffein + 1 H ₂ O	
			I mit Aetherausschüttel. aber ohne Korrektur	II	Diffe- renz	Mittel	auf Trockentee berechnet		
508	China (Schwarztee)	8,49	1,88	1,97	0,09	1,93	2,10	2,11	13
509	» »	7,92	2,19	2,23	0,04	2,21	2,40	2,41	8
510	» »	8,35	2,57	2,58	0,01	2,58	2,81	2,82	8
511	» »	7,71	2,11	2,21	0,10	2,16	2,34	2,36	4
512	» »	7,98	2,53	2,55	0,02	2,54	2,76	2,77	7
513	» »	6,98	2,54	2,57	0,03	2,56	2,75	2,79	9
514	» »	7,34	2,37	2,44	0,07	2,41	2,60	2,63	5
515	» »	7,55	2,66	2,66	0,00	2,66	2,87	2,90	7
516	» »	8,28	2,63	2,71	0,08	2,67	2,91	2,91	7
517	» »	7,86	2,45	2,50	0,05	2,48	2,69	2,71	9
518	» »	7,58	2,46	2,48	0,02	2,47	2,67	2,69	9
519	» »	8,62	2,21	2,22	0,01	2,22	2,43	2,42	12
520	» »	8,33	2,64	2,69	0,05	2,67	2,91	2,92	11
521	» »	8,59	2,71	2,77	0,06	2,74	2,99	2,99	9
522	» »	9,25	2,81	2,85	0,04	2,83	3,11	3,09	9
523	» »	8,73	2,75	2,78	0,03	2,77	3,03	3,02	10
524	» »	9,51	2,55	2,61	0,06	2,58	2,85	2,82	11
525	» »	9,17	2,85	2,88	0,03	2,87	3,16	3,13	12
527	China (Grüntee)	7,92	1,93	1,95	0,02	1,94	2,10	2,12	5
528	» »	8,20	2,12	2,12	0,00	2,12	2,30	2,31	4
530	» »	8,22	1,53	1,58	0,05	1,56	1,69	1,70	4
531	» »	8,33	1,73	1,81	0,08	1,77	1,93	1,93	1
533	» »	8,21	2,05	2,11	0,06	2,08	2,26	2,27	0,5
534	» »	6,87	2,69	2,79	0,10	2,74	2,94	2,99	3
535	Ceylon (Schwarztee)	8,56	2,81	2,90	0,09	2,86	3,12	3,12	9
537	» »	7,77	3,28	3,38	0,10	3,33	3,61	3,64	36
541	» »	8,43	2,35	2,39	0,04	2,37	2,58	2,59	32
543	» »	7,01	3,41	3,52	0,11	3,47	3,73	3,79	24
544	» »	7,99	3,62	3,67	0,05	3,65	3,96	3,99	15
545	Indien (Schwarztee)	7,71	3,08	3,08	0,00	3,08	3,33	3,36	32
			mit ohne Aetherausschüttelung korrigiert						
548	» »	9,01	3,88	3,98	0,10	3,93	4,31	4,29	24
549	» »	10,60	3,44	3,54	0,10	3,59	4,01	3,92	23
550	» »	10,41	3,64	3,70	0,06	3,67	4,09	4,01	27
551	» »	9,57	3,17	3,19	0,02	3,18	3,51	3,47	13
552	» »	10,76	3,26	3,17	0,09	3,22	3,60	3,50	37
553	Java (Schwarztee)	11,27	2,09	2,10	0,01	2,10	2,36	2,29	4
554	» »	13,85	2,47	2,51	0,04	2,49	2,89	2,72	16
555	» »	13,63	2,92	3,03	0,11	2,98	3,45	3,25	25
557	» »	13,26	3,00	2,90	0,10	2,95	3,40	3,22	29
	Mittel	9,12							
	Minimum	6,87							
	Maximum	13,85							

VIII.

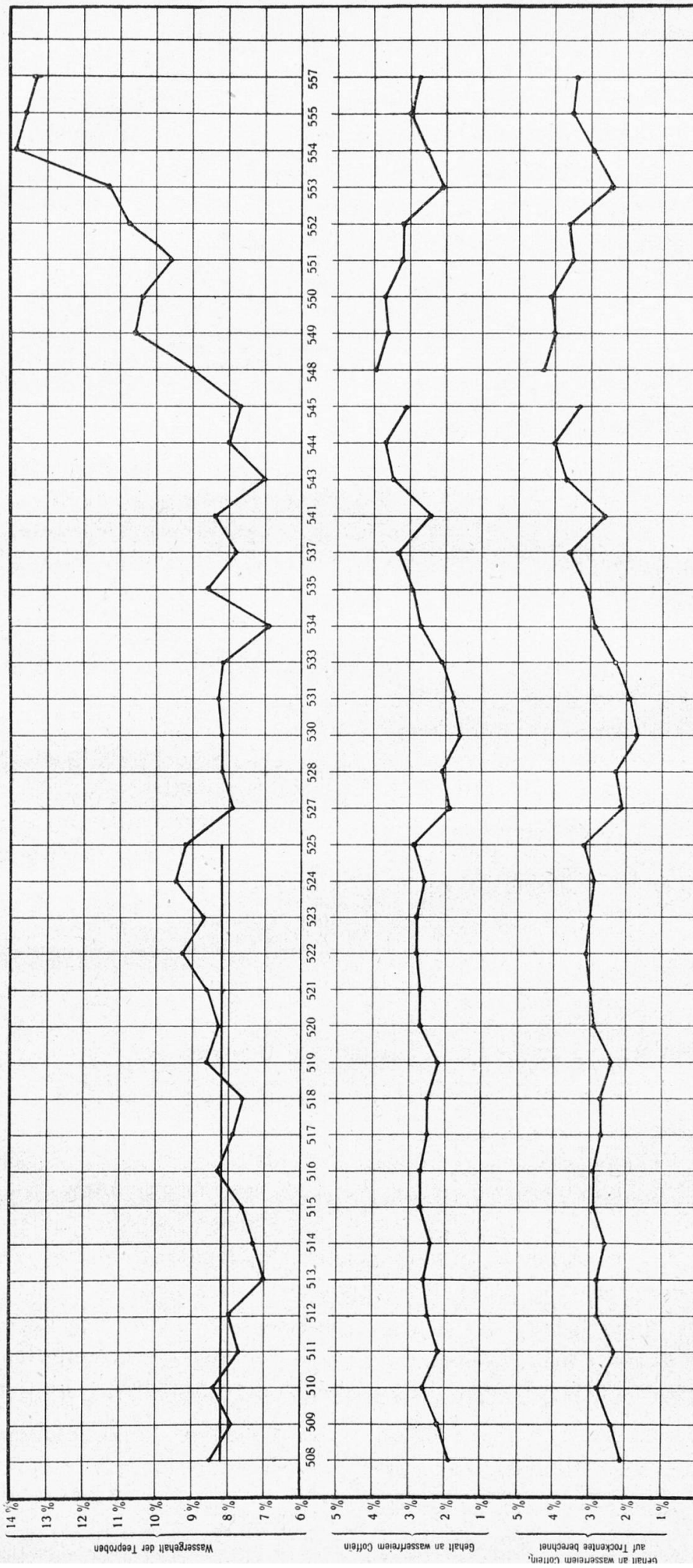
Ueber die Wasserbestimmung und den Grund, warum sie vorgenommen wurde, ist bereits (VI) einiges gesagt worden. Die in der grossen Tabelle auf Seite 238 angeführten Zahlen für den in Prozenten ausgedrückten Wassergehalt der 39 Teemuster stellen das Mittel aus 2 Bestimmungen dar, deren Resultate nun hier unter Beifügung der jeweils erhaltenen Differenzen getrennt angegeben werden sollen:

	Nr.	I	II	Differenz
China (schwarz)	508	8,46	8,51	0,05
» »	509	7,89	7,94	0,05
» »	510	8,27	8,42	0,15
» »	511	7,70	7,71	0,01
» »	512	7,97	7,98	0,01
» »	513	6,88	6,89	0,01
» »	514	7,28	7,39	0,11
» »	515	7,52	7,58	0,06
» »	516	8,26	8,29	0,03
» »	517	7,83	7,88	0,05
» »	518	7,50	7,65	0,15
» »	519	8,52	8,72	0,20
» »	520	8,21	8,44	0,23
» »	521	8,52	8,65	0,13
» »	522	9,24	9,26	0,02
» »	523	8,67	8,78	0,11
» »	524	9,39	9,64	0,25
» »	525	9,08	9,25	0,17
China (grün)	527	7,89	7,94	0,05
» »	528	8,13	8,26	0,13
» »	530	8,16	8,27	0,11
» »	531	8,27	8,38	0,11
» »	533	8,18	8,24	0,06
» »	534	6,83	6,91	0,08
Ceylon (schwarz)	535	8,52	8,59	0,07
» »	537	7,72	7,82	0,10
» »	541	8,40	8,46	0,06
» »	543	6,97	7,05	0,08
» »	544	7,76	8,22	0,46
Indien (schwarz)	545	7,68	7,74	0,06
» »	548	8,84	9,18	0,34
» »	549	10,60	10,60	0,00
» »	550	10,40	10,42	0,02
» »	551	9,44	9,71	0,27
» »	552	10,54	10,98	0,44
Java (schwarz)	553	11,01	11,53	0,52
» »	554	13,51	14,19	0,68
» »	555	13,37	13,88	0,51
» »	557	13,22	13,30	0,08

Im allgemeinen kann die Uebereinstimmung der Resultate als sehr befriedigend bezeichnet werden. Sehen wir von Nr. 544 (Differenz 0,46 %) ab, so zeigen sich einigermaßen störende Abweichungen nur bei Nr. 552, 553, 554 und 555, d. h. bei den aus Java stammenden Teemustern, deren Wassergehalt von allen untersuchten Proben der höchste ist. Ich kann hier beifügen, dass ein weiterer, in der grossen Tabelle nicht erwähnter, schwarzer Javatee einen Wassergehalt von 13,04 % aufwies, in dieser Hinsicht also zu den andern Mustern gleicher Herkunft durchaus passte. Dass die Divergenz der Resultate der Doppelbestimmungen gerade bei Javatee am grössten ist, muss wohl als Zufall angesehen werden. Jedenfalls hat man aber zu beachten, dass bei 100° getrockneter Tee sehr hygroskopisch ist, so dass es, in gleicher Weise wie dies früher bei der gravimetrischen Weinextraktbestimmung der Fall war, sehr von Wichtigkeit ist, nach dem Trocknen auf rasches Wägen Bedacht zu nehmen. In einer graphischen Darstellung des Wassergehaltes unserer 39 Teemuster (siehe die obere Kurve auf Seite 241) lassen sich deutlich 4 Abschnitte unterscheiden. Der erste reicht von Nr. 508—525 und enthält Werte, die sich nicht allzu weit von einer bei 8,2 % liegenden Mittellinie entfernen; er zerfällt dann aber in sich selbst, wiederum in 2 Teile, von denen der erste, bis Nr. 518 reichend, vorwiegend unter dieser Mittellinie bleibt, während der zweite, Nr. 519—525, diese zu überschreiten die Tendenz zeigt. Beide Teile zusammen umfassen den chinesischen Schwarztee mit 6,98—9,51 % Wasser, und ihre Differenzierung mit Bezug auf die berechnete Mittellinie entspricht genau der Tatsache, dass man, wie *A. Besson*¹⁾ in seiner ausführlichen Arbeit «Zur Beurteilung des Tees» hervorhebt, beim chinesischen Tee zwischen Foochow- und Hankow-Tee zu unterscheiden hat. Die Teemuster Nr. 508—518 repräsentieren in der Tat Foochow-Tee, diejenigen von Nr. 519—525 Hankow-Tee. Der zweite Abschnitt, Nr. 527—534 hält sich ziemlich genau auf der Mittellinie des ersten, um erst mit Nr. 534 — niederster Wassergehalt der ganzen Reihe — steil abwärts zu verlaufen; er umfasst die chinesischen Grüntees. Im dritten Abschnitt, der dem ersten Teile des ersten an die Seite gestellt werden kann, finden wir den Ceylon-Schwarztee, Nr. 535—544, und im vierten, Nr. 545—557, strebt unsere Kurve in 2 grossen Schritten dem Maximum des Wassergehaltes zu (indischer und javanischer Schwarztee).

In der soeben erwähnten Arbeit hat auch *A. Besson* bei den von ihm in den Kreis seiner Betrachtungen gezogenen Teeproben den Trockenverlust bestimmt und die Resultate in einer kleinen Tabelle zusammengestellt, welche über die gefundenen Minimal-, Maximal- und Mittelwerte Aufschluss gibt. Seine Methode der Wasserbestimmung weicht freilich von der meinigen insofern etwas ab, als er im Wassertrockenschrank getrocknet hat, während ich den Soxhlet'schen Glyzerintrockenschrank vorzog, so dass es an sich nicht auffällig erscheinen kann, wenn die von mir erhaltenen Durchschnittswerte etwas höher sind. Uebrigens könnte möglicherweise für die Wasser-

¹⁾ Chem. Ztg., 1911, 813 u. 830.



bestimmung in Tee auch der Trockenschrank nach *Ulsch* von Nutzen sein, der sich bei der Mehlanalyse bestens bewährt hat und, da dort die Wägungen nach dem Trocknen in geschlossenen Metallschiffchen vorgenommen werden, insbesondere die unangenehme Wirkung der grossen Hygroskopizität des getrockneten Tees auszuschalten erlauben würde.

Ein Vergleich der von *A. Besson* und mir für den Wassergehalt gefundenen Grenz- und Mittelwerte ergibt folgendes Bild:

	<i>Besson</i>		<i>Philippe</i>	
Foochow-Tee, China	6,29—9,06 ‰ ; Mittel	7,81 ‰	6,98— 8,49 ‰ ; Mittel	7,82 ‰
Hankow-Tee, China	6,45—8,33 ‰ ; »	7,25 ‰	8,33— 9,51 ‰ ; »	8,74 ‰
China-Grüntee . .	6,00—7,96 ‰ ; »	6,77 ‰	6,87— 8,33 ‰ ; »	7,96 ‰
Ceylon-Tee . . .	4,57—8,12 ‰ ; »	7,25 ‰	7,01— 8,56 ‰ ; »	7,95 ‰
Indischer Tee . .	4,00—8,08 ‰ ; »	6,45 ‰	7,71—10,76 ‰ ; »	9,68 ‰
Java-Tee	5,53—7,32 ‰ ; »	6,48 ‰	11,27—13,85 ‰ ; »	13,01 ‰ ¹⁾

Diese vergleichende Gegenüberstellung hat nicht den Zweck, die von *A. Besson* erhaltenen Werte irgendwie zu kritisieren. Die Analyse der Kurve für den Wassergehalt der 39 Teemuster legte nur den Gedanken nahe, ob nicht der Trockenverlust eines Tees als Hilfsmittel zur Bestimmung seiner Herkunft mit herangezogen werden könne. Um diese Frage im einen oder andern Sinne zu entscheiden, müssten freilich erst aus einer weit grössern Zahl von Untersuchungsobjekten die entsprechenden Erfahrungen gewonnen werden. Es ist mir nicht bekannt, ob die Teemuster, welche ich der Freundlichkeit des Herrn *Dr. Besson* verdanke, mit den von ihm selbst untersuchten identisch sind. Wäre dies der Fall, so könnte man wohl verstehen, dass seither eine absolute Zunahme des Wassergehaltes eingetreten ist; es wäre aber nicht ohne weiteres zu begreifen, warum bei diesen in ganz gleichartiger Verpackung an mich gelangten und von mir am gleichen Orte gemeinsam aufbewahrten Teeproben diese Zunahme des Wassergehaltes in je nach der Herkunftsbezeichnung verschiedener Weise erfolgt sein sollte. Im übrigen ist ja auch die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass höhere Temperaturen als diejenige des Wassertrockenschrankes für die Wasserbestimmung in Tee aus bestimmten Gründen zu verwerfen sind; ein solches Argument hat aber wenig Aussicht auf Stichhaltigkeit.

IX.

Zu den Coffeinbestimmungen, die das centrum gravitatis dieser ganzen Arbeit bilden, ist nicht viel zu sagen; wir können hier die Zahlen sprechen lassen. Die in den mit I und II überschriebenen Kolonnen enthaltenen Zahlen repräsentieren Doppelbestimmungen, und zwar beziehen sich die Resultate von Nr. 508 bis einschliesslich 545 auf das Verfahren, wie es vorläufig in die dritte Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches aufgenommen worden ist, also einschliesslich der Aetherausschüttelung, aber

¹⁾ In diese Berechnung ist der oben erwähnte, aber in die Tabelle auf S. 238 nicht aufgenommene Java-Tee einbezogen worden.

ohne Korrektur. Nach dem unter V gemachten Vorschlage müssten somit sämtliche Werte um den Betrag von 0,06 % erhöht werden. Dies konnte aber unterbleiben, da die beiden Zahlenreihen in erster Linie vor Augen führen sollen, welcher Grad von Uebereinstimmung der Resultate mit dem Sublimierverfahren erreichbar ist. Für diese Uebereinstimmung ist es aber ohne Bedeutung, ob die Korrektur angebracht wird oder nicht. Aus der die Differenzen aufzeigenden Kolonne kann ersehen werden, dass die Abweichungen sich innerhalb der Grenzen von 0,00—0,11 % bewegen und in weitaus der Mehrzahl der Fälle kleiner sind als 0,1 %. Unter jeweiliger Zugrundelegung des Mittels aus beiden Bestimmungen schwankt der Coffeingehalt bei den 39 untersuchten Teeproben bei Angabe von *nur einer* Dezimale zwischen 1,6 und 3,9 % — alle Berechnungen beziehen sich hier auf wasserfreies Coffein, — bestätigt also die längst bekannte Tatsache, dass Tee wesentlich mehr Coffein enthält als Kaffee und erinnert wieder einmal daran, dass die schädigende Wirkung allzu reichlichen Kaffeegenusses keinesfalls als reine Coffeinwirkung angesehen werden darf. Die Angabe des Coffeingehaltes von Kaffee oder Tee sollte, worauf im Lebensmittelbuche an geeigneter Stelle hingewiesen werden könnte, in Gutachten etc. stets nur mit *einer* Dezimale geschehen. Sehr mit Recht hat man es sich z. B. bei der Neubearbeitung des Kapitels «Wein» im Lebensmittelbuche zum Grundsatz gemacht, die auf g pro L zu berechnenden Resultate von Gehaltsbestimmungen, sowie auch den in Volumprozenten auszudrückenden Alkoholgehalt nur mit *einer*, in der üblichen Weise durch Abrundung sich ergebenden Dezimale anzuführen. Die Befolgung dieses Grundsatzes, der sich ohne Zweifel auch noch auf andere Abschnitte des Lebensmittelbuches wird übertragen lassen, bedeutet jedenfalls nach zwei Richtungen hin einen Fortschritt. Zunächst einen mehr wissenschaftlichen, indem man eingesehen hat, dass es richtiger ist, Analysenzahlen nur mit derjenigen Breite des ziffernmässigen Ausdruckes in Untersuchungsbefunden anzuführen, welche einerseits keine grössere Genauigkeit vortäuscht, als sie mit Hilfe der dem Lebensmittelchemiker zu Gebote stehenden Methoden wirklich erreichbar ist, anderseits aber doch jenes Mass von Bestimmtheit besitzt, das für die Ergebnisse einer exakt durchgeführten Untersuchung verlangt werden muss. Hieraus kann dann unmittelbar ein zweiter, praktischer Fortschritt abgeleitet werden, indem bei solcher Beschränkung in der Angabe von Dezimalstellen an verschiedenen Orten ausgeführte Analysen des gleichen Objektes schon rein äusserlich und auch für den Nichtfachmann leichter erkennbar zu besserer Uebereinstimmung gebracht werden.

Was die Ausführung der Coffeinbestimmung jeweils etwas komplizierte, war die Ausschüttelung mit Aether. Ich liess es mir deshalb noch einmal angelegen sein, zu untersuchen, ob sie nicht doch entbehrt werden könne. Zu diesem Zwecke wurde bei den 9 letzten Teeproben (Nr. 548—557) in der Weise verfahren, dass die Aetherausschüttelung nur bei einer der beiden Bestimmungen zur Vornahme gelangte, bei der andern hingegen unterblieb.

Hierbei war auf Grund der unter V gemachten Darlegungen zu erwarten, dass im ersteren Falle ein niedrigerer Coffeïngehalt resultierte als im letzteren, was dann auch in 7 von 9 Fällen eingetroffen ist. Bei Nr. 552 und 547 ergaben sich Differenzen in umgekehrter Richtung, aber nur im Betrage von 0,03 und 0,04 %, also innerhalb engster Versuchsfehlergrenzen. Addierte man nun, wie dies natürlich in diesem Falle zu geschehen hat und in der grossen Tabelle auch geschehen ist, zu den mit Aetherausschüttelung gewonnenen Werten die Korrektur von 0,06 %, so zeigte es sich, dass die Abweichung gegenüber den ohne Aetherausschüttelung erhaltenen Resultaten nirgends grösser war als 0,11 %. Man ist somit berechtigt, bei der Bestimmung des Coffeïngehaltes in Tee auf die Aetherausschüttelung zu verzichten, wodurch eine Vereinfachung erzielt wird, die nur willkommen sein kann, ohne dass hierbei die Zuverlässigkeit der Resultate eine nennenswerte Beeinflussung erleidet.

Vor der Gesamtherausgabe der dritten Auflage des Lebensmittelbuches wird ja wohl noch Gelegenheit geboten sein, kleine Aenderungen des Textes anzubringen, und kann dann der auf die Aetherausschüttelung sich beziehende Passus in der Beschreibung des Verfahrens der Coffeïnbestimmung gestrichen werden. Andererseits wäre beizufügen, dass die Resultate mit nur *einer* Dezimale anzugeben sind.

X.

Der Grund, weshalb bei den 39 Teemustern die Bestimmung des Wassergehaltes vorgenommen wurde, hat sich insofern nicht als stichhaltig erwiesen, als davon abgesehen werden kann, den Coffeïngehalt eines Tees auf dessen Trockensubstanz umzurechnen, was a priori hätte zweckmässig erscheinen können, um die Resultate nicht in Abhängigkeit vom Wassergehalt zu belassen, für den Fall, dass dieser sich innerhalb weiterer Grenzen bewege. Dies trifft aber nicht zu, indem der Wassergehalt bei sämtlichen Proben nur innerhalb des Betrages von 7 % (6,87—13,85 %) variierte. Rechnet man nach der Formel $100 - a : 100 = b : x$ oder $x = \frac{100 \cdot b}{100 - a}$, worin a = Wassergehalt, b = mittlerer Coffeïngehalt und x = gesuchter, auf Trockentee berechneter Coffeïngehalt, den mittleren Coffeïngehalt auf Trockentee um, so ergeben sich, wie aus der drittletzten Kolonne der grossen Tabelle ersichtlich ist, Werte, die selbstverständlich höher sind als der mittlere Coffeïngehalt, unter sich aber in ganz analoger Weise differieren wie die Zahlenreihe in der Kolonne für diesen. Diese Zusammenhänge sind in sehr anschaulicher Weise aus der graphischen Darstellung auf Seite 241 ersichtlich, wo die mittlere und untere Kurve sozusagen genau den gleichen Verlauf zeigen mit dem einzigen Unterschiede, dass eben, entsprechend der Verschiedenheit in der absoluten Höhe der Werte, die untere Kurve einen andern Ausgangspunkt aufweist als die mittlere. Zwischen Nr. 545 und 548 ist bei diesen beiden Kurven die Kontinuität mit Absicht unterbrochen worden, womit die Stelle

bezeichnet sein soll, an welcher bezüglich der Ausschüttelung mit Aether die unter IX erwähnte veränderte Arbeitsweise eingesetzt hat. Dieser fast genau parallele Verlauf der Kurven ist nur dadurch möglich geworden, dass einerseits die Schwankungen im Wassergehalte sich bei sämtlichen Teeproben innerhalb relativ enger Grenzen bewegen, während anderseits der Coffeëingehalt mit 3,93 bzw. 4,31 %, also an sich immer noch niedrigen Werten, seine grösste Höhe erreicht.

In der vorletzten Kolonne der grossen Tabelle wurden die Zahlen für den mittleren Gehalt an wasserfreiem Coffeïn auf Coffeïn + 1 H₂O umgerechnet, um ersehen zu können, wie viel es ausmacht, ob der Coffeëingehalt in der einen oder der andern Weise angegeben wird. Da die hierbei festgestellten Differenzen zwischen 0,14 und 0,36 % liegen, muss es als durchaus am Platze erscheinen, dass im Schweiz. Lebensmittelbuch ausdrücklich darauf hingewiesen wird, wie die Berechnung des Coffeëingehaltes erfolgen soll.

Vergleicht man die Zahlen der vorletzten Kolonne mit den bei der Berechnung des Coffeëingehaltes auf Trockensubstanz erhaltenen, so will es scheinen, als habe man in diesen beiden Reihen vergleichsweise einander gegenübergestellte Doppelbestimmungen vor sich. Mit Ausnahme von Nr. 554, 555 und 557 stimmen hier die Zahlen jeweils fast genau überein und haben doch in Wirklichkeit gar nichts miteinander zu tun. Das einzige ihnen gemeinsame liegt darin, dass ihre im übrigen nach ganz heterogener Richtung erfolgte Berechnung auf den gleichen Ausgangspunkt, nämlich den mittleren Coffeëingehalt der untersuchten Teeproben, zurückgeführt werden kann. Der Grund für diese Erscheinung ist ein so eigenartiger und jedenfalls so selten vorkommender, dass er hier wohl kurz angeführt werden darf.

Der durchschnittliche Wassergehalt der 39 Teeproben beträgt 9,12 %. Die Umrechnung des mittleren Coffeëingehaltes auf denjenigen von Trocken-tee besteht also darin, dass die für ersteren erhaltenen Werte im Verhältnis von 90,88 : 100, d. i. um rund $\frac{1}{10}$ erhöht werden müssen. Anderseits verhalten sich die Molekulargewichte für wasserfreies Coffeïn und Coffeïn + 1 H₂O wie 194 : 212 oder wie 100 : 109,2. Auch hier besteht also die Umrechnung vom einen auf das andere darin, dass die Zahlen für wasserfreies Coffeïn um rund $\frac{1}{10}$ vermehrt zu werden haben. Bringen wir beide Umrechnungen in direkte zahlenmässige Beziehung zu einander, und suchen z. B. das Molekulargewicht für Coffeïn + 1 H₂O zu ermitteln nach der Gleichung $90,88 : 100 = 194 : x$, so erhalten wir für x den Wert von 213 anstatt 212. In diesen Verhältnissen liegt es somit begründet, dass 2 Zahlenreihen, die einander sozusagen gar nichts angehen und auch nur zufällig nebeneinander zu stehen gekommen sind, eine so auffallende Uebereinstimmung zeigen, die sich erst da etwas weniger bemerkbar macht, wo der Wassergehalt den Mittelwert von 9,12 % wesentlich überschreitet, wie dies bei Nr. 554—557 der Fall ist.

XI.

Die letzte Kolonne der grossen Tabelle gibt darüber Aufschluss, welcher Gehalt an sogenannten Stengeln bei den einzelnen Teemustern hat konstatiert werden können. Die hier sich findenden Zahlen sind mir auf meine Bitte von Herrn *Dr. Besson* zur Verfügung gestellt worden, der sie nach dem in seiner bereits zitierten Arbeit beschriebenen Verfahren erhalten hat. Dass unter « Stengeln » in diesem Falle vor allem die im Tee enthaltenen Zweigteile zu verstehen sind, an welchen die Blätter sitzen, deren kurze « Stiele » als natürlicherweise zum Blatt gehörend hier nicht in Betracht kommen, hat *Besson* am angeführten Orte auseinandergesetzt. Die mehr botanische Seite der Frage des Stengelgehaltes soll uns indessen hier nicht weiter beschäftigen. In erster Linie interessiert uns vielmehr der Stengelgehalt in *quantitativer* Hinsicht, sowie seine hierdurch etwa bedingte Einwirkung auf den Coffeïngehalt des Tees. Bei unsern 39 Teeproben schwankt der Stengelgehalt zwischen 0,5 und 37 %, also innerhalb sehr weiter Grenzen. Er ist bei den chinesischen Grüntees durchschnittlich am niedrigsten, bei den indischen und Ceylon-Tees am höchsten, während er sich bei den chinesischen Schwarztees auf mässiger Höhe hält und bei den Javatees mehr nach oben als nach unten tendiert. Wären nun diese Teestengel ebenso reich an Coffeïn wie die Teeblätter und Blattstiele, so würde das Vorkommen von Stengeln in Tee für dessen Coffeïngehalt ohne besondere Bedeutung sein. Dass dies aber nicht zutrifft, entspricht durchaus dem, was von vornherein zu erwarten war. Das Verhältnis des Coffeïngehaltes zwischen Blättern und Stengeln gleicher Provenienz dürfte wohl stets dadurch charakterisiert sein, dass erstere wesentlich mehr Coffeïn enthalten als letztere. *Besson* führt hierfür zwei Beispiele an, bei welchen er in chinesischem Tee in den Blättern 2,83, in den Stengeln 1,06 %, in Ceylon-Tee in den Blättern 3,14, in den Stengeln 2,17 % Coffeïn fand. Zwei mir von Herrn *Dr. Besson* überlassene Proben von Teestengeln ergaben nach dem Sublimierverfahren einen Coffeïngehalt von 1,06 (Chinatee) und 2,18 % (Ceylontee). Diese beiden Stengelproben scheinen mit den von *Besson* untersuchten identisch zu sein, und wenn dem wirklich so ist, so darf mit Befriedigung auf die gute Uebereinstimmung der nach 2 verschiedenen Methoden erhaltenen Werte hingewiesen werden. Ein hoher Stengelgehalt wird nun einen Tee im allgemeinen dahin beeinflussen, dass dessen Coffeïngehalt mehr oder weniger stark herabgedrückt wird, und zwar um so mehr, je coffeïnricher die Stengel gegenüber dem stengelfreien Tee sind. Ein für die Beurteilung von Tee — mit Beziehung auf dessen Coffeïngehalt — bedeutsames Moment wird im übrigen aus der Bestimmung des Stengelgehaltes kaum zu gewinnen sein. Es hat auch seine volle Berechtigung, wenn davon abgesehen worden ist, im schweizerischen Lebensmittelbuche eine Grenzzahl für den Stengelgehalt von Tee aufzustellen. Solange, hauptsächlich wohl wegen der verschiedenen Gewinnungsart des Tees in den Ursprungsländern, der Stengelgehalt innerhalb so weiter Grenzen schwankt, hätte es seine grossen Schwierigkeiten, die richtige

Grenzzahl zu finden. Ausserdem hat es keinen grossen Sinn, in der Schweiz Vorschriften für die Zusammensetzung eines Handelsartikels zu erlassen, der in weit entfernten Weltteilen produziert wird und auf dessen Gewinnung und Verarbeitung sowie weitere Behandlung uns ausserhalb unserer Landesgrenzen jeder Einfluss versagt ist. Hat man sich doch auch bezüglich der Verpackung des Tees von einer gewissen Abhängigkeit von den Ursprungsländern nicht befreien können (cf. Art. 265 der Lebensmittelverordnung vom 8. Mai 1914).

Ueber den Nachweis und die Bestimmung von Zitronensäure im Wein.

Von F. SCHAFFER und E. GURY.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Schweiz. Gesundheitsamtes.)

Von den verschiedenen, zum Nachweis von Zitronensäure im Weine vorgeschlagenen Methoden¹⁾ wird wohl diejenige von *Denigès*²⁾ in neuerer Zeit am meisten angewendet. Das Verfahren besteht darin, dass man den Wein mit Bleisuperoxyd schüttelt und mit einer Mercurisulfatlösung versetzt. Nach dem Filtrieren wird bis zum Sieden erhitzt und zu dem noch heissen Filtrat tropfenweise eine Lösung von Kaliumpermanganat hinzugegeben, wodurch eine Ueberführung der Zitronensäure in Acetondicarbonsäure stattfindet. Die kleinsten Mengen von Zitronensäure können auf diese Weise durch Abscheidung von acetondicarbonsaurem Quecksilber nachgewiesen werden.

Im Jahre 1913 schlug *Günther*³⁾ einige Modifikationen dieses Verfahrens vor, indem er speziell für gerbstoffreiche Rotweine statt der Behandlung mit Bleisuperoxyd zur Beseitigung des Weinfarbstoffes Erwärmung mit Tierkohle auf dem Wasserbade, sowie zur Oxydation der Flüssigkeit nach dem Filtrieren statt der einprozentigen eine zweiprozentige Kaliumpermanganatlösung anwandte. Auch *Baier* und *Neumann*⁴⁾, welche das Verfahren von *Denigès* ebenfalls nachgeprüft haben, entfärben mit Tierkohle. Um indessen zu vermeiden, dass die freie Zitronensäure von der Tierkohle zum Teil absorbiert wird, neutralisieren sie den Wein vor der Behandlung mit Lauge und säuern nachher mit Essigsäure wieder an. Ferner unterlassen sie das Erwärmen mit Kohle und lassen dafür (mit reiner Blutkohle) zehn Minuten unter öfterem Umschütteln stehen. Den Gehalt der Kaliumpermanganatlösung haben diese Autoren wieder auf 1% reduziert. Die An-

¹⁾ *W. Möslinger* (Z. U. N. G. 1899, 105), *W. Seifert* (Z. U. N. G. 1902, 1180), *A. Devarda* (Z. landw. Versuchsw. Oesterr. 1904, 6), *J. Schindler* (Z. U. N. G. 1913, 6, 1019), *L. Robin* (Z. U. N. G. 1906, 11, 42).

²⁾ *Ann. de Chim. et de Physique* 1899, XVIII, 416; *Z. f. anal. Chem.* 1899, 38, 718.

³⁾ *Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt* 1913, 46, 20; *Z. U. N. G.* 1915, 29, 346.

⁴⁾ *Z. U. N. G.* 1915, 29, 410.