Bei 212° F. getrocknet, wird es auf $9\text{H}_2\text{O}$ und bei 300° auf $6\text{H}_2\text{O}$ reducirt. Bei 500° wird alles Wasser ausgetrieben und es bleibt $\text{ZnCl}_2 + 6\text{ZnO}$ zurück, welches an der Luft $3\text{H}_2\text{O}$ absorbirt.

Folglich ist der allgemeine Ausdruck:

Vergleicht man damit einige andere Chloride, so findet man

- 1) $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ krystallisirtes Chlorcalcium.
- 2) $\text{ZnCl}_2 + 6\text{ZnO}$ trocknes basisches Zinkchlorid.
- 3) $\text{H}_2\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ starke Salzsäure.
- 4) $\text{ZnCl}_2 + 6\text{ZnO} + 10\text{H}_2\text{O}$ wasserhaltiges Zinkoxychlorid.
- 5) $\text{H}_2\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{H}_2\text{O}$ Salzsäure m. constant. Siedepuncte.

Ein anderes Oxychlorid von der Zusammensetzung:

absorbirt nach dem Trocknen an der Luft $6\text{H}_2\text{O}$. Daher kann es am besten betrachtet werden als:

welches zuletzt giebt:

XXIV.

Ueber Thein und Caffein.

Von

G. J. MULDER.

(*Bullet. des sciences physiques et naturelles en Néerlande 1838. 32.*)

Bei der Analyse einiger Theesorten suchte ich die eigenthümliche Substanz abzuscheiden, welche Oudry im Thee gefunden hat. Man trennt das Thein durch Sieden der wässerigen Abkochung des Thees mit Magnesia oder Kalk und Behandlung des wässerigen Auszugs mit Schwefeläther. Das Thein bildet sehr schöne Krystalle und gehört sowohl wegen seiner Form als seiner Eigenschaften zu den merkwürdigsten Körpern. Es bildet sechsseitige Prismen mit schief aufgesetzten Endflächen von seidenartigem Ansehen, welche das Licht stark reflectiren. Ich habe sie von 8 Centimeter Länge erhalten. Die

*) Die Zahlen in obiger Uebersicht stimmen zum Theil nicht mit den vorher angegebenen. Letztere scheinen die richtigeren zu sein.
E.

Eigenschaften des Theins, seine Leichtlöslichkeit in Aether, die Bildung eines reichlichen Niederschlages mit Gerbstoff u.s.w. hatten mich bestimmt, die Substanz als einen eigenthümlichen Pflanzenstoff zu betrachten, obgleich die Zusammensetzung, welche die Analyse gab, mit der des Caffeins übereinstimmte.

Berzelius hatte die Güte, mir die Bemerkung mitzutheilen, dass die Frage durch eine Analyse des Gerbstofftheins gelöst werden dürfte, und diese Bemerkung führte zu der Entdeckung, dass derselbe so merkwürdige Stoff sich in zwei Pflanzen von ganz verschiedener Natur findet, die zur Befriedigung eines der ersten Lebensbedürfnisse dienen.

Ich theile hier einen kurzen Auszug der von mir über diesen Gegenstand publicirten Abhandlungen mit.

0,487 einer Verbindung von Thein, mit reiner Eichengerbsäure in Alkohol aufgelöst und durch eine wässrige Auflösung von neutralem essigsauerm Bleioxyd gefällt, gaben 0,713 gerbsaures Bleioxyd, welches verbrannt 0,4302 Bleioxyd lieferte. Es war demnach ein dreifachbasisches Tannat und der Thein-niederschlag ein zweifachbasisches Theintannat. Das Atomgewicht des Theins ist demnach $= 1932 \times \frac{1}{3} = 644$.

Liebig und Pfaff fanden bei ihren Analysen des Caffeins, dass 100 Caffein beim Erhitzen 7,85 Wasser verlieren. Ich fand meinerseits, dass das Thein bei 120° 7,40 p.C. verlor. Seitdem habe ich gefunden, dass das Wasser nur erst bei einer höheren Temperatur vollständig ausgetrieben werden kann. 1,189 verloren bei 150° 1,101 oder 8,495 p.C. Diess giebt für das Atomgewicht die Zahl 605,7.

Folgendes sind die Resultate der Analysen des Caffeins von Liebig und Pfaff und Wöhler und der des Theins von mir:

	Thein.	Caffein.				
	M.	L. P.		W.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	50,187	49,96	49,77	49,93	4	49,79
Wasserstoff	5,486	5,32	5,33	5,43	5	5,08
Stickstoff	28,520	29,28	28,78	28,97	2	28,83
Sauerstoff	15,807	15,44	16,67	16,67	1	16,30
Atomgewicht = 613,983.						

Das Caffein und das Thein sind demnach eine und dieselbe

Substanz, und die Entdeckung dieser Identität gehört Berzelius an.

Ich versuchte diese Substanz aus den Blättern der *Camellia japonica* auszuziehen, aber diese Pflanze enthält sie nicht. Man könnte vielleicht vermuthen, dass das Rösten der beiden Pflanzen die Ursache der Gegenwart des Theins im Kaffee und Thee sei. Aber einerseits gab nicht gerösteter Kaffee, als sein wässeriger Auszug durch essigsaures Bleioxyd gefällt, abgedampft und mit Aether ausgezogen wurde, eine grössere Menge Caffein als der geröstete, und andererseits gaben grüne und graue Erbsen geröstet und nicht geröstet nicht die geringste, Spur davon.

Die Zusammensetzung des Caffeins und Theins ist ohne Zweifel sehr merkwürdig. Liebig vermuthete, dass es ein cyaniger Aether sei, bestehend aus $N_2 C_3 O_{\frac{1}{2}} + C_2 H_3 O_{\frac{1}{2}}$. Es ist bekannt, dass sich Ammoniak entwickelt, wenn man Caffein mit Barytwasser sieden lässt. (*Pogg. Ann.* 28, 193; 31, 224.) Bei Wiederholung dieses Versuchs unter verschiedenen Umständen bin ich zu Resultaten gekommen, welche mit dieser Vermuthung übereinstimmen.

Im luftleeren Raume sowohl als an der Luft erzeugt das Thein oder Caffein beim Kochen mit Barytwasser kohlen sauren Baryt und dann Ammoniak. Nach einiger Zeit vermehrt sich auch, wenn der Baryt in Ueberschuss ist, die Menge des kohlen sauren Baryts nicht mehr und das Ammoniak wird unmerklich. 1,088 wasserfreies Thein gaben 0,213 kohlen sauren Baryt; es hat sich also etwa $\frac{1}{40}$ des Kohlenstoffes der Substanz in Kohlensäure umgewandelt. 1,420 Thein gaben auf dieselbe Weise 0,010 Chlorammonium, wenn das entwickelte Ammoniak in verdünnter Salzsäure aufgefangen wurde. Als der überschüssige Baryt aus der heissen Flüssigkeit durch Kohlensäure abgeschieden worden war, gab die Lösung beim Abdampfen kohlen sauren Baryt und Ammoniak und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, in vielem Wasser löslichen, sehr leicht in Ammoniak löslichen Niederschlag, der mit Schwefelsäure, Kohlensäure und Ammoniak gab. Dieses Salz wurde beim Trocknen schwärzlich-grau.

0,043 dieses Salzes gaben bei der Verbrennung 0,031 metallisches Silber. Diess giebt für das Atomgewicht der ver-

brannten Substanz 423. Diess ist demnach Cyansäure $\text{NCO} = 429$. Die von diesem cyansauern Salze abfiltrirte Flüssigkeit wurde nach einigen Augenblicken schwarz; es scheint sich also noch ein andrer Körper während der Zersetzung des cyansauern Aethers durch den Baryt gebildet zu haben. Aber die Zersetzung war nur unvollständig. Die abgedampfte Flüssigkeit gab die grösste Menge des angewandten Theins wieder. Nach mehrtägigem Kochen mit einer beträchtlichen Menge von Barytwasser in einer mit einer Thermometerröhre versehenen Flasche, um die Erneuerung der Luft zu verhüten, wurde das Thein und Caffein vollständig zersetzt. Scheidet man den überschüssigen Baryt aus der siedenden Flüssigkeit durch Kohlensäure ab, so bleiben nur Spuren von cyansauerm Baryt zurück. Das Ganze ist beinahe vollständig in ein Barytsalz verwandelt, welches die Eigenschaft hat, das salpetersaure Silberoxyd zu reduciren, besonders beim Erwärmen das Quecksilberchlorid in Chlörür umzuändern und endlich bei der Destillation eine flüchtige Säure zu liefern, welche die nämlichen Eigenschaften besitzt. Die abgedampfte Flüssigkeit gab ein zerfliessliches Salz. Beim Behandeln mit Alkohol löste sich daraus ein flüchtiger Antheil auf, welcher das salpetersaure Silberoxyd schwärzte und bei Behandlung mit Aetzkali Spuren von Ammoniak lieferte. Der in Alkohol unlösliche Theil war vollkommen weiss, nicht zerfliesslich, löslich in Wasser. Er hat ebenfalls die Eigenschaft, Silber und Aetzsublimat zu reduciren. Mit Schwefelsäure gab er schwefelsauren Baryt. Es bleibt also kein Zweifel übrig, dass das Salz ameisensaurer Baryt ist.

0,565 dieses Salzes, bei 100° getrocknet, gaben 0,108 Kohlensäure und 0,042 Wasser. Wenn es wirklich ameisensaurer Baryt ist, so bleiben 0,4908 Baryt in der Verbrennungsröhre mit 0,110 Kohlensäure verbunden zurück, d. h. mit eben so viel als in den Kaliapparat getreten ist.

Hieraus ergiebt sich für die Zusammensetzung der Säure :
Ameisensäure. Säure des Barytsalzes.

Kohlenstoff	2	32,85	32,60
Wasserstoff	2	2,68	2,52
Sauerstoff	3	64,47	64,88.

Die Säure des Barytsalzes ist demnach nichts als Ameisensäure.

Nehmen wir nun an, dass das Thein und das Caffein wirk-

lich cyaniger Aether seien und dass dieser durch den Baryt in Aether (Aethyloxyd) und in cyanige Säure zersetzt werde:

während die 4 Atome cyanige Säure sich mit 5 Atomen Wasser verbinden, so erhält man:

oder 3 Atome Cyansäure und 1 Atom ameisenensaures Ammoniak, bestehend aus $\text{C}_2 \text{H}_2 \text{O}_3 + 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2 \text{O} = \text{Fo} \bar{\text{N}}_2 \text{H}_3 \text{O}$.

Die Cyansäure verbindet sich mit dem Baryt, aber durch fortgesetztes Kochen wird sie zersetzt in kohlensaurer Baryt und in Ammoniak: $\text{N}_2 \text{C}_2 \text{O} + 3 \text{Aq.} = \text{C}_2 \text{O}_4 + \text{N}_2 \text{H}_6$. Das gebildete ameisenensaure Ammoniak wird durch hinzugesetzte neue Mengen von Baryt zersetzt. Es entwickelt sich Ammoniak und die Ameisensäure verbindet sich mit dem Baryt.

Die Erzeugung des Ammoniaks ist nicht unumgänglich nothwendig zur Zerlegung des cyanigen Aethers in Cyansäure und ameisenensaures Ammoniak. Erhält man die Flüssigkeit einige Zeit bei der Temperatur des beginnenden Siedens, so erzeugt sich weder kohlensaurer Baryt noch freies Ammoniak, sondern die Flüssigkeit enthält cyansaurer Baryt und ameisenensaures Ammoniak.

Noch rascher erfolgt die Zersetzung des cyanigen Aethers durch Kali.

Oggleich diese Thatsachen vollständig mit der Theorie übereinstimmen, so muss ich doch hinzufügen, dass das Vorhandensein des Aethyloxydes selbst in dem Thein oder Caffein noch nachzuweisen ist.

XXV.

Zur Eudiometrie.

Von

J. W. DOEBEREINER.

Mehrere Chemiker, namentlich Herr H. Rose, glauben, dass eudiometrische Versuche sich genauer in einer Verpufungsröhre als in dem von mir beschriebenen Platineudiometer ausführen lassen. Ich habe über diesen Gegenstand eine Reihe vergleichender Versuche angestellt, und gefunden, dass beim Entzünden eines Gemenges von 2 Vol. atmosphärischer