

oben befinden, oder wie beim Quecksilberfunken des Rumkorff'schen Apparates, unten auf dem Tische liegen, und kann das Spectroskop durch Aenderung von Höhe und Richtung, oder durch Drehen des Rohres nebst Ritze und Prisina um seine Axe stets zur passenden und bequemen Beobachtung einrichten.

So hergestellt dient das Instrument gleich gut bei Beobachtungen über die Sonnenspectra, über die Absorptionsstreifen der Flüssigkeiten und Gase, über die Masson'schen Metallspectren des elektrischen Lichtbogens, über die Plücker'schen Spectren der Geißler'schen Röhren, endlich über die chemischen Linien verschiedener Radicale, wie Kirchhoff und Bunsen sie beschrieben haben.

VIII. *Ueber Paraguaythee;* *von Dr. Stahlschmidt.*

Durch die Güte des preussischen Generalconsuls Hrn. v. Gülich, erhielt Hr. Professor Rammelsberg eine größere Menge Paraguaythee zugesickt. Letzterer war so freundlich mir die ganze Menge des Thees, behufs einiger Versuche, besonders aber zur Bestimmung des Caffeingehaltes zur Verfügung zu stellen. Im Folgenden will ich die erhaltenen Resultate mittheilen und die Methode angeben, nach welcher ich das Caffein dargestellt und bestimmt habe.

Der Paraguaythee kommt von verschiedenen Arten Ilex, (Ilex paraguayensis, I. Theezous u. a.) und bildet dem Ansehn nach die zerkleinerten Blätter und kleineren Zweige der Pflanze. Kocht man den Thee wiederholt mit Wasser aus und dampft den erhaltenen Absud so lange ein, bis der zurückbleibende Extract beim Erkalten zu einer festen amorphen Masse erstarrt, so ist das Gewicht desselben ein

Drittel von dem des Thees. Allgemeines über den Paraguaythee führe ich nicht an, da dieses von Trommsdorf Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 18, S. 88 geschehen.

Stenhouse, welcher den Paraguaythee ebenfalls untersucht hat, stellte das Caffein daraus auf folgende Weise dar (Ann. d. Chemie und Pharm. Bd. 45, S. 366 u. Bd. 46, S. 227). Er kochte den Thee mit Wasser aus, fällte die Infusion mit Bleizuckerlösung und alsdann mit basisch essigsaurem Bleioxyd, oder kochte längere Zeit mit Bleioxyd und verdampfte die klare Flüssigkeit zur Trockne. Der Rückstand wurde dann der Sublimation unterworfen. Er erhielt auf diese Weise aus 2 Pfund Thee 12,5 Gran Caffein und bei einem zweiten Versuch 14,5 Gran = 0,13 Proc.

Diese Methode erschien mir nicht geeignet die grösst mögliche Ausbeute zu liefern und zwar deshalb nicht, weil der Ueberschufs von Bleizucker nicht aus der Flüssigkeit geschafft, vielmehr der Sublimation mit unterworfen wird. Zudem bleiben auch noch alle diejenigen Substanzen in der Flüssigkeit, welche durch die Bleiverbindungen nicht gefällt werden, solche werden dann bei der Sublimation mit erhitzt und verursachen ebenfalls einen Verlust an Caffein.

Folgende Methode, welche ich angewandt habe, ergab eine bedeutend grössere Ausbeute an Caffein.

Der Thee wurde zuerst mit Wasser in einer Destillirblase der Destillation unterworfen, um das ätherische Oel, welches in dem Thee enthalten ist, zu gewinnen. Aus dem Destillat, welches etwa 20 Pfund wog, schied sich aber, selbst nach längerem Stehen, nichts ab. Es opalisirte, roch eigenthümlich, schwach nach Thee und hatte einen pfeffermünzartigen Geschmack. Hierauf wurde die Flüssigkeit abgепrefst und der Rückstand noch 4 bis 5mal mit Wasser ausgekocht. Alle Decocte wurden nun vereinigt und alsdann mit basisch essigsaurem Bleioxyd so lange ausgefällt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte. Da sich der Bleiniederschlag von der weingelben Flüssigkeit weder filtriren noch colliren liess, so liess ich denselben ruhig absetzen

und decantirte die Flüssigkeit vom Niederschlag ab. Auf dieselbe Weise wurde derselbe auch ausgewaschen.

Aus der so erhaltenen Flüssigkeit wurde der Bleiüberschufs durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Schwefelblei abfiltrirt und alsdann das Filtrat zum Syrup eingedampft. Derselbe sieht dunkelbraun aus und enthielt nach dem Erkalten eine sehr beträchtliche Menge Caffeinkrystalle, welche in einem Kolben durch käufliches Benzol ausgezogen wurden. Zu diesem Behufe erhitzt man den Syrup mit Benzol im Wasserbade und schüttelt beide Substanzen, da sie sich nicht mischen, lange und tüchtig durch einander. Nach kurzer Ruhe scheidet sich das Benzol oben ab, wird darauf behutsam abgegossen und zum Erkalten hingestellt. Nach dem völligen Erkalten hat sich fast alles Caffein in zarten weissen Nadeln abgeschieden, welche durch Filtriren und nachherigem Auspressen von der Mutterlauge getrennt werden.

Da das Caffein in heißem Benzol, viel weniger aber in Benzol von gewöhnlicher Temperatur löslich ist, und was bei dieser Methode von Belang ist, das Benzol von den übrigen braunen Substanzen des Syrops fast nichts auflöst, so erhält man das Caffein auf diese Weise fast vollständig rein, wenigstens nur sehr wenig gelb gefärbt. Am vorteilhaftesten ist es dann, wenn man es ganz rein haben will, daß man es aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, oder wenn man einen ziemlich beträchtlichen Verlust nicht scheut, daß man es sublimirt. Bei letzterem Processe erhält man fast die ganze Menge Caffein wieder und es bleibt nur ein schwacher schwarzer Auflug im Sublimationsgefäße zurück, ein Beweis dafür, daß man es aus Benzol fast rein krystallisirt erhält.

Auf diese beschriebene Weise erhielt ich aus 18 Pfund Paraguaythee 38 Grm. Caffein = 0,44 Proc. Nach dieser Methode erhält man also $3\frac{1}{3}$ mal so viel als nach derjenigen von Stenhouse. Hierbei will ich jedoch erwähnen, wie es möglich, ja wahrscheinlich ist, daß in verschiedenen Jahren der Caffeingehalt des Thees auch verschieden seyn

kann, abgesehen davon, daß die verschiedenen Arten von *Ilex* und ein verschiedener Standort der Pflanze ebenfalls den Gehalt an Caffein modificiren können.

Um mich zu überzeugen, daß das aus dem Paraguaythee erhaltene Caffein identisch sey mit dem aus dem gewöhnlichen Thee oder Kaffee dargestellten, stellte ich das Chlorcafeinplatinchlorid dar und bestimmte in demselben den Platingehalt.

0,589 Grm. bei 100° C. getrockneten Salzes hinterließen beim Glühen 0,143 Grm. Pl = 2,44 Proc.

Die Berechnung verlangt 2,47 Proc.

Die gefundene Zahl stimmt mit der Berechnung und mit der von Stenhouse erhaltenen sehr genau überein. Da Letztere durch die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs die Identität des Paraguaytheecaffein mit dem gewöhnlichen Caffein festgestellt hat, so hielt ich eine weitere Analyse meines Caffein für überflüssig.

In Betreff des Platindoppelsalzes will ich noch folgendes erwähnen. Nicholsan giebt an, daß dasselbe schwer löslich ist in Wasser und Alkohol. Da mir dieses jedoch nicht ganz richtig schien, so habe ich die Löslichkeit desselben in diesen beiden Lösungsmitteln bestimmt. In heißem Wasser und Alkohol ist es sehr leicht löslich, es löst sich jedoch bei gewöhnlicher Temperatur erst in 20 Theilen Wasser und 50 Theilen Alkohol.

Ueber die im Paraguaythee enthaltene Gerbsäure kann ich nur sehr wenig mittheilen, da sie an und für sich wohl schon sehr verändert und dadurch ihre Darstellung sehr schwierig ist. Den bei der ersten Operation erhaltenen Niederschlag zersetzte ich mit Schwefelwasserstoff und dampfte das Filtrat im Wasserbade zur Trockne ein. Wurde der Rückstand mit Alkohol übergossen, so entstand eine braune Lösung, welche die Gerbsäure enthielt, und eine schleimige Masse blieb zurück, welche größtentheils aus Salzen bestand. Wurde die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt, so entstand abermals ein schmutzig brauner Niederschlag, woraus hervorgeht, daß die Flüssigkeit sich stets verändert. Die wässerige

Lösung färbt sich dunkelbraun, wenn sie mit Kali, Natron oder Ammoniak versetzt wurde, mit Salzsäure neutralisirt, wurde sie hellgelb. Mit Eisensalzen gab sie einen dunkelbraunen Niederschlag und mit essigsaurem Bleioxyd einen hellgelben. In einer Lösung von Kupfervitriol brachte sie keine Fällung hervor, es entstand aber ein dunkelgrüner Niederschlag, wenn die Flüssigkeit mit einem Tropfen Ammoniak neutralisirt wurde. Auf dieselbe Weise brachte sie in Chlorbarium einen weissen Niederschlag hervor, welcher sich sehr rasch veränderte und braun wurde.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass die befolgte Methode der Caffeingewinnung aus Paraguaythee auch auf die anderen caffeinhaltigen Substanzen angewandt werden kann. Ich kann sie empfehlen, da man nach derselben das Caffein vollständig und fast rein gewinnt. Schon Vogel hat das Benzol zur Bereitung des Caffeins aus Kaffeebohnen angewendet mit dem Unterschiede jedoch, dass er die Kaffeebohnen direct mit Benzol auszog und später das Caffein von dem Kaffeöl durch Krystallisation aus Wasser trennte.

Berlin, den 12. Februar 1861.

IX. Ueber die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes während der langsamen Oxydation der Metalle in feuchtem gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft; von C. F. Schönbein.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Gelehrt. Anzeig. der Münch. Akad. 1860, No. 29.)

In einer meiner letzten Abhandlungen ist gezeigt worden, dass das Zink, Cadmium, Blei und Kupfer, wenn mit reinem oder schwefelsäurehaltigem Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft nur kurze Zeit geschüttelt,