

Dass nicht allein holländische Butter diese hohen Molekulargewichte aufweist, beweisen die folgenden Befunde bei einem Butterfette, das aus Mischmilch von etwa 1000 Kühen aus der Molkerei Grieshausen bei Cleve von uns selbst verbuttert worden ist:

Tag der Entnahme der Milch	Reichert-Meißl'sche Zahl des Milchfettes	Mittleres Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren
25. VIII. 04	26,1	267,1
25. VIII. 04	25,0	267,3
25. VIII. 04	26,0	266,6

Aus diesen Zahlen scheint uns hervorzugehen, daß das mittlere Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren der Butter im Sommer meist, jedoch nicht immer, innerhalb der von Juckenack und Pasternack angegebenen Grenzen liegt. Im Herbst jedoch erhebt sich das mittlere Molekulargewicht meist weit über die von den genannten Autoren angegebenen Zahlen. Ob diese Erscheinung vielleicht in den ungünstigen Fütterungsverhältnissen dieses Sommers, in dem infolge der anhaltenden großen Dürre vielen Landwirten schon im Sommer Grünfutter nicht mehr zur Verfügung stand und dasselbe durch Trockenfutter und Kraftfuttermittel ersetzt werden mußte, mit ihren Grund hat, mag dahingestellt bleiben.

Jedenfalls aber zeigen diese Zahlen, daß es unmöglich ist, eine Butter auf Grund eines Molekulargewichtes von über 261 für verfälscht zu erklären. Im übrigen behalten wir uns vor, einen eingehenden Bericht über die sonstigen Ergebnisse unserer Versuche im nächsten Jahre in dieser Zeitschrift zu veröffentlichen.

## Ein Beitrag zur Untersuchung des schwarzen Thees.

Von

Armin Röhrig.

Mitteilung aus der Chemischen Untersuchungsanstalt der Stadt Leipzig.

Für den praktischen Nahrungsmittelchemiker bieten die chemischen Untersuchungen des Thees im allgemeinen wohl nur wenig Interesse. Es mag diesem Umstande allein die Ursache zuzusprechen sein, daß die Literatur der Theeprüfungen gegenüber der anderer Genußmittel nicht umfangreich und noch erweiterungsfähig ist.

Im gewöhnlichen Gange der regelmäßigen Nahrungsmittelkontrolle unserer Untersuchungs-Anstalt hatten wir zu Beginn unserer Tätigkeit dem Handel mit Thee unsere besondere Aufmerksamkeit geschenkt, um, wie dies auch anderwärts geschehen ist, auch hier den Nachweis des realen Gebahrens zu erbringen. Wie vorauszusehen war, hat sich dies im vollen Umfange bestätigt; auch in unserem Stadtgebiete hat eine Theefälschung nicht ermittelt werden können, und wir glauben auch annehmen zu dürfen, daß diese überhaupt zu den großen Seltenheiten gehört. Trotz des zunehmenden Theeverbrauchs ist Deutschland doch noch zu den mäßigsten Verbrauchern zu zählen; Verfälschungen aber werden höchst wahrscheinlich vorwiegend nur dort vorkommen, wo sie am Iohnendsten sind.

Unsere Arbeit, die sich im üblichen Rahmen der Untersuchung bewegte, und

besondere Erfolge im polizeilichen Interesse von vornherein nicht versprach, gab uns doch Anlaß, das Verfahren der Theeprüfung um etwas zu erweitern und einer Frage Beachtung zu schenken, die, soweit die Literatur Auskunft gibt, bis jetzt unbeantwortet geblieben ist. Es ist Gewohnheit und gehört zu einer vollen Theeanalyse, auch den wasserlöslichen Anteil der Asche zu bestimmen, der jedenfalls ein Ausdruck dafür sein soll, wieviel Mineralbestandteile des Thees bei seiner Extraktion in Wasser übergehen können, ohne doch damit behaupten zu wollen, wieviel darin übergehen müssen.

Bekanntlich stellen die Lehrbücher von Elsner, Röttger, Bujard und Baier sowie auch die Reichsvereinbarungen in ihren Anhaltspunkten zur Beurteilung des Thees die Forderung auf, daß der wasserlösliche Teil der Asche mindestens 50% der Gesamtasche betragen muß. Diese Forderungen stützen sich auf eine große Anzahl von Analysen, wie sie z. B. in König's Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel<sup>1)</sup> unter dem Kapitel Thee gesammelt sind, und wie sie auch in letzterer Zeit durch eine Arbeit von Beythien und Bohrisch<sup>2)</sup> in gleichem Sinne bestätigt worden sind. Die Chemie der Asche pflanzlicher Stoffe und ihre Differenzierung nach ihrer Löslichkeit in Wasser oder nach ihrer Alkalität hat in letzter Zeit mehr und mehr in der analytischen Praxis an Bedeutung gewonnen. Ist es doch bekannt, daß die Asche des Weines in ihrer Zusammensetzung wertvolle Rückschlüsse auf die Beurteilung des Weines selbst, seine Herkunft und Behandlung gestattet. Es bestehen also bestimmte Beziehungen zwischen den Aschenwerten und demjenigen Stoffe, aus dem sie erhalten ist.

Uns interessierte es nun, festzustellen, ob die Bestimmung des wasserlöslichen Anteiles der Asche eines Thees wirklich nur ein analytischer Wert von untergeordneter Bedeutung ist, oder ob auch Beziehungen zu dem Thee selbst bestehen, aus dem sie gewonnen wurde. Es konnte dies von vornherein wohl angenommen werden, doch lassen sich auch Gründe, wie sie später hervorgehoben werden sollen, dagegen anführen.

Wir haben deshalb zunächst den Aschengehalt des völlig erschöpften Thees ermittelt, diesen von der Gesamtasche in Abzug gebracht und so den Wert des in den Extrakt übergegangenen Aschenanteiles bestimmt, und schon aus den hierbei erhaltenen Ergebnissen Beziehungen klargelegt, die für die Beurteilung des Thees nicht unbeachtlich erscheinen.

Was den Gang der allgemeinen Theeuntersuchungen anbelangt, so ist uns die bereits erwähnte Arbeit von Beythien und Bohrisch maßgebend gewesen. Zur Extraktbestimmung haben wir die sogenannte Säckchenmethode angewendet und sie als sehr expeditiv befunden. Die in Leinwand gebundenen einzelnen Theeproben wurden der Bequemlichkeit halber an einen über den Topf gelegten Glasstab der Reihe nach angehängen. Beim Wasserwechsel kann man dann alle auf einmal herausheben und abtropfen lassen. Der Wasserwechsel hat alle 2 Stunden zu erfolgen, Die völlige Extraktion ist nach diesem Verfahren, besonders wenn der Inhalt des Topfes nicht über 1 Liter gewählt wird, erst etwa nach 2 Tagen erreicht; dann ist das ablaufende Wasser kaum noch gefärbt. Wie bereits Beythien und Bohrisch

<sup>1)</sup> König's Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel 1. Berlin, Julius Springer 1903.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift 1900, 3, 145.

nachgewiesen haben, ist die Extraktion bei einem Mengenverhältnisse von 10 g Thee und 250 ccm Wasser etwa nach der 6. Auskochung eine vollkommene. Je mehr Theeproben auf einmal zur Extraktion kommen, desto häufiger werden die Auskochungen erfolgen müssen, wenn man nicht von Anfang an mit großen Wassermengen arbeiten will.

Unsere Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt und betreffen ausnahmslos den hier in den Haushaltungen allein verwendeten schwarzen Thee.

Tabelle I.

No.	Bezeichnung	Preis per Pfd. in Mark	Wasser  ‰	Asche			Wasser- Extrakt  ‰	Asche			Wasserlösliche Asche des extra- hierten Thees	
				ge- sammt ‰	in Was- ser lös- lich ‰	in Wasser lösli. Teil der Gesamtasche ‰		im Ex- trakt ‰	im extra- hierten Thee ‰	Extraktasche in ‰ der Ge- samtasche	in ‰ des Thees	in ‰ der Asche des- selben
1	Souchong . . .	3.60	6,53	9,16	6,17	67	34,10	6,21	2,95	67	—	—
2	" . . .	3.—	8,82	5,35	2,76	51	32,18	2,97	2,38	55	—	—
3	" . . .	4.—	9,41	5,09	2,70	53	29,31	2,76	2,33	54	—	—
4	" . . .	3.—	11,86	5,30	3,07	58	29,75	3,04	2,26	57	—	—
5	" Ia . .	2.—	9,12	5,39	3,25	60	30,01	3,11	2,28	58	—	—
6	" I . .	3.—	9,74	5,70	3,17	54	28,01	3,19	2,51	56	—	—
7	Imperial . . .	4.—	7,63	5,51	2,81	51	41,18	2,58	2,93	47	—	—
8	Souchong . . .	2.—	8,30	8,30	6,16	74	31,11	5,74	2,56	70	—	—
9	Tenno-Thee . .	3.—	7,94	6,08	2,77	45	33,24	3,02	3,06	49	—	—
10	Souchong . . .	2.80	8,79	5,70	2,66	47	29,42	2,84	2,86	49	—	—
11	" . . .	4.—	8,09	7,03	5,05	72	33,32	5,20	1,83	73	0,43	23
12	Moning-Congou .	3.50	6,06	6,04	3,92	64	34,48	4,03	2,01	66	0,56	27
13	Ningchon-Congou	4.—	8,54	7,10	4,48	63	31,93	4,79	2,31	68	0,52	24
14	Flowery-Pekoe .	6.—	8,61	6,57	4,39	67	39,44	4,83	1,74	73	0,37	21
15	Indischer Thee .	4.—	5,98	5,85	4,26	73	35,27	4,45	1,40	76	0,35	25
16	Ceylon-Thee . .	3.60	7,45	5,25	3,73	71	40,63	3,66	1,59	70	0,47	29
17	Java-Thee . . .	2.40	7,29	5,48	3,66	67	34,84	3,61	1,87	65	0,52	28
18	Pecco-Blüte . .	9.—	7,60	5,03	3,22	64	36,09	3,11	1,92	62	0,48	25
19	Souchong fein .	3.—	9,14	5,08	3,57	70	30,50	3,40	1,68	67	0,57	34
20	" superfein	4.50	9,17	5,21	3,43	66	29,60	3,28	1,93	63	0,63	32
21	Ceylon-Thee . .	3.—	9,08	5,26	3,24	61	36,45	3,21	2,05	61	0,59	28
22	Souchon-Thee . .	2.—	9,87	6,75	4,57	68	27,81	4,58	2,17	68	0,62	29
23	Congo-Thee . .	4.—	10,85	5,40	3,43	63	29,91	3,30	2,10	61	0,68	32
24	Souchong . . .	3.—	9,53	5,29	3,26	61	28,13	3,28	2,01	62	0,71	35
25	Pecco-Souchong .	5.50	10,95	4,45	2,62	59	27,36	2,61	1,84	59	0,49	27
26	Souchong . . .	3.—	8,05	6,00	3,86	64	45,92	3,92	2,08	65	—	—
	Mittel . . . .	<b>3.65</b>	<b>8,64</b>	<b>5,89</b>	<b>3,70</b>	<b>63</b>	<b>33,10</b>	<b>3,72</b>	<b>2,18</b>	<b>68</b>	<b>0,53</b>	<b>28</b>
	Niedrigst . . .	2.—	5,98	4,45	2,62	45	27,36	2,58	1,40	47	0,35	21
	Höchst . . . .	9.—	11,86	9,16	6,17	74	45,92	6,21	3,06	76	0,71	35

Beim Überblicken der Untersuchungsergebnisse fällt ohne weiteres auf, daß, von geringen Schwankungen abgesehen, eine Parallele zwischen den Werten des in Wasser löslichen Anteiles der Gesamtasche eines Thees und denen der in den wässerigen Extrakt übergegangenen Mineralstoffe unverkennbar besteht.

Nach den Untersuchungen von O. Kellner<sup>1)</sup> sowie P. van Rombourgh und C. E. J. Lohmann<sup>2)</sup> enthält die Asche des Thees an Basen Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxyd, Kalk, Magnesia und Alkalien, an Säuren neben Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure und Chlor; es ist bei der Gruppierung und Verbindung dieser Bestandteile zur eigentlichen Asche nicht ohne weiteres vorauszusehen, daß die in Wasser löslichen Mineralstoffe eines Thees in ihrer Gesamtmenge identisch sein müssen mit dem wasserlöslichen Anteil der Gesamtasche. Die Verteilung der wasserlöslichen und unlöslichen Mineralstoffe eines Thees ist, wie die Tabelle I zeigt, eine sehr schwankende, jedoch in ihrer Gesamtmenge immer vom Aschengehalte des Thees selbst abhängig. Je höher dieser, desto höher auch der wasserlösliche Teil. Der Ausgleich zwischen der Bildung von wasserlöslichen und wasserunlöslichen Bestandteilen in der Gesamtasche ist aber immer derart, daß die wasserunlöslichen Bestandteile nahezu die Menge der Aschenteile des völlig erschöpften Thees erreichen, obwohl diese immer noch etwa 25 % an wasserlöslichen Stoffen aufweist. Die in der letzten Spalte der Tabelle verzeichneten Werte geben hierüber Aufschluß.

Nach dem Ergebnisse der Untersuchungen können wir wohl annehmen, daß im schwarzen Thee die Menge der wasserlöslichen Bestandteile der Gesamtasche direkt ein Maßstab für die in den wässerigen Auszug übergehenden Mineralstoffe ist.

Als weiteres Ergebnis unserer Untersuchungen wollen wir noch hervorheben, daß die Schwankungszahlen der einzelnen Aschenwerte gegenüber den Angaben von J. König sowie von Beythien und Bohrisch eine Erweiterung erfahren haben.

Unter der verhältnismäßig geringen Anzahl der untersuchten Proben sind doch zwei, welche die in den Reichsvereinbarungen gestellten Grenzwerte für den Aschengehalt überschreiten, ohne irgendwelche Merkmale einer Verunreinigung oder Verfälschung an sich zu tragen.

Die Tabelle II gibt einen Überblick über die bis jetzt bekannten Schwankungszahlen.

Tabelle II.

	Extrakt			Asche			Wasserlösliche Asche				
	eigene Bestimmung	nach Beythien und Bohrisch	nach J. König (1903)	eigene Bestimmung	nach Beythien und Bohrisch	nach J. König (1903)	eigene Bestimmung		nach Beythien und Bohrisch		nach J. König (1903) in % des Thees
							in % des Thees	in % der Asche	in % des Thees	in % der Asche	
Niedrigst . . .	27	29	27	4,5	5,3	4,1	2,6	45	2,1	33	1,7
Höchst . . .	46	45	56	9,2	6,4	8,5	6,2	74	4,0	68	5,0
Mittel . . .	33	35	39	5,9	5,8	5,9	3,7	63	3,1	54	3,0

Nach diesen Darlegungen und analytischen Ergebnissen erscheint die in einigen Lehrbüchern und auch in den Reichsvereinbarungen anzutreffende Annahme, daß für eine handelsreine Theesorte ein Höchst-Aschengehalt von 8 % zu fordern und der wasserlösliche Anteil der Gesamtasche auf mindestens 50 % festzusetzen sei, nicht gerechtfertigt.

<sup>1)</sup> Vergl. J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel 1. Berlin, 1903, S. 1016.

<sup>2)</sup> Dasselbst 1015.

Nach der heutigen Kenntnis der Theeprüfungen sind einerseits Aschenwerte von über 8 % nicht selten, andererseits geht der wasserlösliche Anteil der Asche bis auf 33 %<sup>1)</sup> derselben herunter. Der wässrige Extrakt hat dagegen niemals die unterste Grenze von 24 % für schwarzen Thee überschritten.

Die wertbestimmenden Merkmale eines Thees liegen, wie auch diese Arbeit beweist, nicht auf analytischem Gebiete; man sollte deshalb den Anforderungen, welche an ein von Klima, Standort, Art und Ernte abhängiges Naturprodukt zu stellen sind, nicht allzu enge Grenzen anweisen.

<sup>1)</sup> Vergl. Beythien und Bohrisch; diese Zeitschrift 1900, 3, 152.

## Referate.

### Forense Chemie.

**C. Mai und H. Hurt:** Der forensisch-chemische Nachweis von Giften in den Rückständen verbrannter Leichen. (Zeitschr. angew. Chem. 1904, 17, 1601—1605.) — Verff. untersuchten das Verhalten von Arsen, Quecksilber und Cyanwasserstoff bei der Verbrennung von damit vergifteten Hunden und Kaninchen, um festzustellen, ob ihr Nachweis in den Aschen feuerbestatteter Leichen in Vergiftungsfällen möglich ist. Die vergifteten Tiere wurden zu diesem Zwecke unter gewissen Vorsichtsmaßregeln in einem geeigneten Ofen bei Temperaturen bis 1120° verbrannt und die Rückstände in bekannter Weise untersucht. In der Asche eines Hundes, der innerhalb 7 Tagen 2,72 g Arsentrioxyd erhalten hatte, ohne indessen daran zugrunde zu gehen, war Arsen nach dem Verfahren von Marsh deutlich nachweisbar. Ebenso war Arsen in den Verbrennungsrückständen an zwei akut mit Arsentrioxyd vergifteten Kaninchen erkennbar, und zwar in den Knochen, während die Asche der Weichteile praktisch arsenfrei war. Der forensisch-chemische Nachweis von Arsen in den Aschen feuerbestatteter Leichen erscheint also möglich; wie aus den Befunden der angeführten quantitativen Versuche, die indessen noch nicht als abgeschlossen anzusehen sind, hervorgeht, würden sich etwa 2 % des dem Organismus einverleibten Arsens der Verflüchtigung entziehen. Das in der Asche enthaltene Arsen findet sich darin in fünfwertiger, zum geringen Teil vielleicht auch in dreiwertiger Form. Bei den Versuchen konnte ferner festgestellt werden, daß Arsensäure bei der Destillation mit Salzsäure in Gegenwart von Tierkohle völlig reduziert und als Trichlorid verflüchtigt wird. Bei der quantitativen Bestimmung kleiner Arsenmengen nach dem Verfahren von Mayrhofer wurde festgestellt, daß auch bei Abwesenheit von Arsen und Verwendung reinsten Zinkes stets eine geringe Reduktion der Silberlösung eintritt, die vielleicht auf einen Kohlegehalt des Zinkes und dadurch bedingte Bildung von Kohlenwasserstoffen zurückzuführen ist. — Bei den Versuchen mit Cyanwasserstoff ergab sich, daß einerseits Cyanverbindungen bei der Verbrennung von Leichen nicht entstehen und daß andererseits der Nachweis von Cyanverbindungen in der Asche von damit vergifteten Tieren nicht möglich ist, obwohl z. B. noch 0,1 mg Kaliumcyanid mit der Berlinerblaureaktion erkannt werden können. — Durch die Versuche mit Quecksilber wurde festgestellt, daß dessen Nachweis in den Verbrennungsrückständen damit vergifteter Tiere ebenfalls nicht gelingt. C. Mai.

**M. Segale:** Untersuchungen über das Vorhandensein von Arsen in den normalen Geweben vermittelt der biologischen Methode.