

Philipps-Universität Marburg

Fachbereich Chemie

Sommersemester 1999

SE 15561: Übungen im Experimentalvortrag

Seminarleitung: Dr. J. Butenuth; Dr. E. Gerstner; Prof. H. Perst

# Tee

Referentin:

Andrea Groß

Ockershäuser Str. 78

35037 Marburg

Vortrag vom 07. Juli 1999

# Inhaltsverzeichnis

I.	Allgemeine Aspekte und die Geschichte des Tee	Seite 1
II.	Verarbeitung vom Teeblatt zum Schwarzen Tee	Seite 3
	Versuch 1: Rot leuchtender Tee	Seite 5
III.	Charakteristische Inhaltsstoffe des Schwarzen Tee	Seite 9
	• Xanthin-Derivate Coffein, Theobromin und Theophyllin	Seite 9
	Versuch 2: Dünnschichtchromatographischer Nachweis der Xanthin-Derivate	Seite 10
	Versuch 3: Photometrische Bestimmung des Coffein-Gehalts	Seite 11
	• Gerbstoffe	Seite 14
	Demonstration 1: Indikatorverhalten von Tee	Seite 17
	Versuch 4: Iodometrische Bestimmung des Gerbstoff-Anteils	Seite 20
	Demonstration 2: Historischer Exkurs - „Eisengallustinte“	Seite 23
	• Aromastoffe	Seite 25
	Versuch 5: Destillation der Aromastoffe des Schwarzen Tee	Seite 26
IV.	Das kleine Einmaleins des Teetrinkens	Seite 27
	• Die englische Tradition: Tee mit Milch	Seite 27
	• Beruhigend oder anregend? Die Bedeutung der Brühzeit für den Teegenuß	Seite 28
	• Das Problem des Bahnreisenden	Seite 28
	Versuch 6: Tee - ein Wärmesystem	Seite 29
V.	Literatur- und Bildverzeichnis	Seite 31

## I. Allgemeine Aspekte und die Geschichte des Tee

Die Nomenklatur des Tee stammt ursprünglich aus dem Chinesischen, wobei hier zwei Dialekte eine Rolle spielen: im Mandarin-Dialekt erscheint die Bezeichnung ‚tscha‘, wovon sich die Wörter für ‚Tee‘ im Portugiesischen oder auch Russischen ableiten; im Amoy-Dialekt findet sich das Wort ‚te‘, dessen Ableitungen im Deutschen, Französischen und Englischen zu beobachten sind.



Als Tee sind generell nur die Blattknospen, jungen Blätter und Triebe des Teestrauches *Camellia sinensis* (Chinesischer Tee) bzw. *Camellia assamica* (Assam-Tee) zu bezeichnen. Die beiden Arten gehören zur Familie der Theaceae, der Kamelienblütengewächse, mit ca. 250 weiteren Arten. Die Anbauggebiete des Tee finden sich in den Tropen und Subtropen; so sind die Hauptanbauggebiete Indien, China und Ceylon, das heutige Sri Lanka. Diese Gebiete müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllen: 500 bis 2000 Höhenmeter; ein mildes Klima mit ca. 18 bis 28°C und eine relativ hohe Niederschlagsrate. Das größte zusammenhängende Anbauggebiet befindet sich in Assam im Nordosten Indiens.

Ca. 2700 v. Chr. wurden die ersten Teekulturen in China erwähnt und von dort gelangte der Tee durch buddhistische Mönche 500 n. Chr. nach Japan, wo sich eine sehr eigene Teekultur z.B. mit den bekannten Teezeremonien entwickelte. Im Jahre 1610 erfolgte die erste Teelieferung aus den ostindischen Kolonien und aus China durch die Portugiesen und Holländer per Schiff. 1663 stiegen schließlich die Engländer in den Teehandel ein und bis zum Ende des 18. Jahrhunderts entwickelte sich England zum Zentrum des weltweiten Teehandels. Zu dieser Zeit wurde ausschließlich grüner Tee gehandelt, bis es 1839 zum erstmaligen Import von schwarzem Tee nach Europa kam. Innerhalb weniger Jahrzehnte verdrängte dieser den grünen Tee fast völlig vom europäischen Markt. Aus diesem Grund werden im folgenden hauptsächlich Aspekte des Schwarzen Tees betrachtet.

Das jedoch wohl bekannteste geschichtliche Ereignis im Zusammenhang mit Tee fand jedoch im Jahre 1773 statt: „The Boston Tea Party“, durch die Tee gewissermaßen zu einem Politikum wurde. Als Protest gegen die britische Steuerpolitik vernichteten einige Bostoner Männer -als Indianer verkleidet- Tee der British East India Company. Dies war einer der Ausgangspunkte, die letztendlich zur amerikanischen Unabhängigkeit von Großbritannien führten.



## II. Verarbeitung vom Teeblatt zum Schwarzen Tee

### 1. Welken

Der erste Schritt des Verarbeitungsprozesses ist das Welken. Den zu Beginn noch recht elastischen Teeblätter wird 14 bis 18 Stunden bei 25 bis 35°C in Welkhäusern oder Welktrommeln Wasser entzogen (Senkung des Wassergehaltes von 75% auf 60%). Außerdem setzt der Abbau des Chlorophylls ein wie auch die Hydrolyse der Proteine zu Aminosäuren.



### 2. Rollen

Durch das maschinelle Rollen mit einer Dauer von 30 bis 60 Minuten wird die Zellstruktur des Teeblattes zerstört. Auf diese Weise kommt es zum Kontakt zwischen Substrat und Enzym (Voraussetzung für die anschließende Fermentation).



### 3. Fermentation

Der für die Schwarztee-Herstellung charakteristische Arbeitsschritt ist die Fermentation. Diese erfolgt für eine bis vier Stunden bei 28°C und einer hohen Luftfeuchtigkeit von 98% in fünf bis acht Zentimeter hohen Schichten in gut durchlüfteten Kammern. Der Endpunkt der Fermentation ist an der kupferroten Farbe der Teeblätter zu erkennen. Chemisch betrachtet kommt es im Verlauf dieses Prozesses zur Oxidation von Flavanolen durch Polyphenoloxidasen und zur Aromaentwicklung durch die Oxidation von Aminosäuren, Carotinoiden und ungesättigten Fettsäuren.



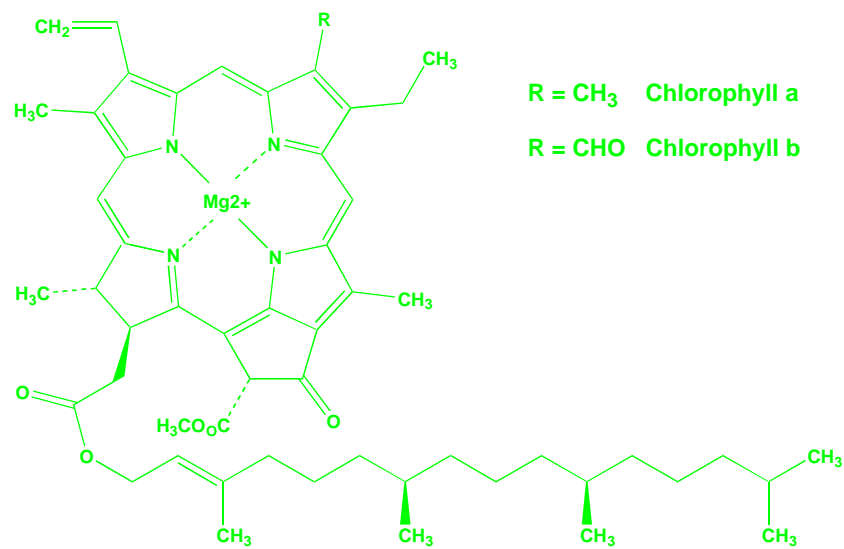
### 4. Trocknen

Im Anschluß an die Fermentation werden die Teeblätter 30 Minuten bei 95°C in Kasten- oder Etagentrocknern getrocknet. So wird der Wassergehalt auf vier bis fünf Prozent reduziert, das in den Blättern enthaltene Chlorophyll wird in Phaeophytin umgewandelt und alle Enzyme werden inaktiviert.

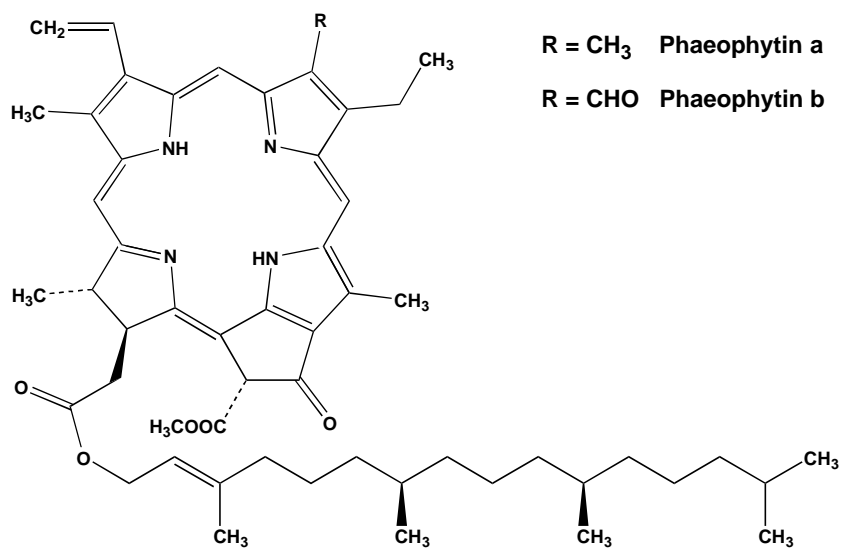


# Versuch 1: Rot leuchtender Tee

Im Verlauf des Trocknens erfolgt die für den Schwarzen Tee charakteristische Umwandlung des grünen Chlorophylls zum schwarzbraunen Phaeophytin.



Chlorophyllasen



### **Versuchsbeschreibung:**

- Materialien:  
zwei Magnetrührer mit Rührfisch (3cm)  
zwei Teegläser (200mL)  
zwei PE-Flaschen mit jeweils 10mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
100mL Vollpipette
- Verwendete Chemikalien:  
2 x 100mL Essigsäureethylester  
2 x eine Spatelspitze TCPO (Bis(2,4,6 Trichlorphenyl)oxalat)  
2 x 10mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (w = 0,3)  
jeweils einen Teebeutel Grünen und einen Teebeutel Schwarzen Tee
- Durchführung:  
Man füllt unter dem Abzug in jedes der Teegläser 100mL Essigsäureethylester und fügt unter Rühren jeweils eine Spatelspitze TCPO hinzu. Sobald sich die Substanz gelöst hat, gibt man 10mL Wasserstoffperoxid dazu und taucht in ein Glas den Beutel Grünen Tee und in das andere den Beutel Schwarzen Tee.

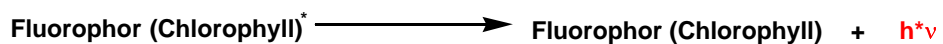
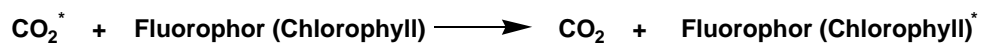
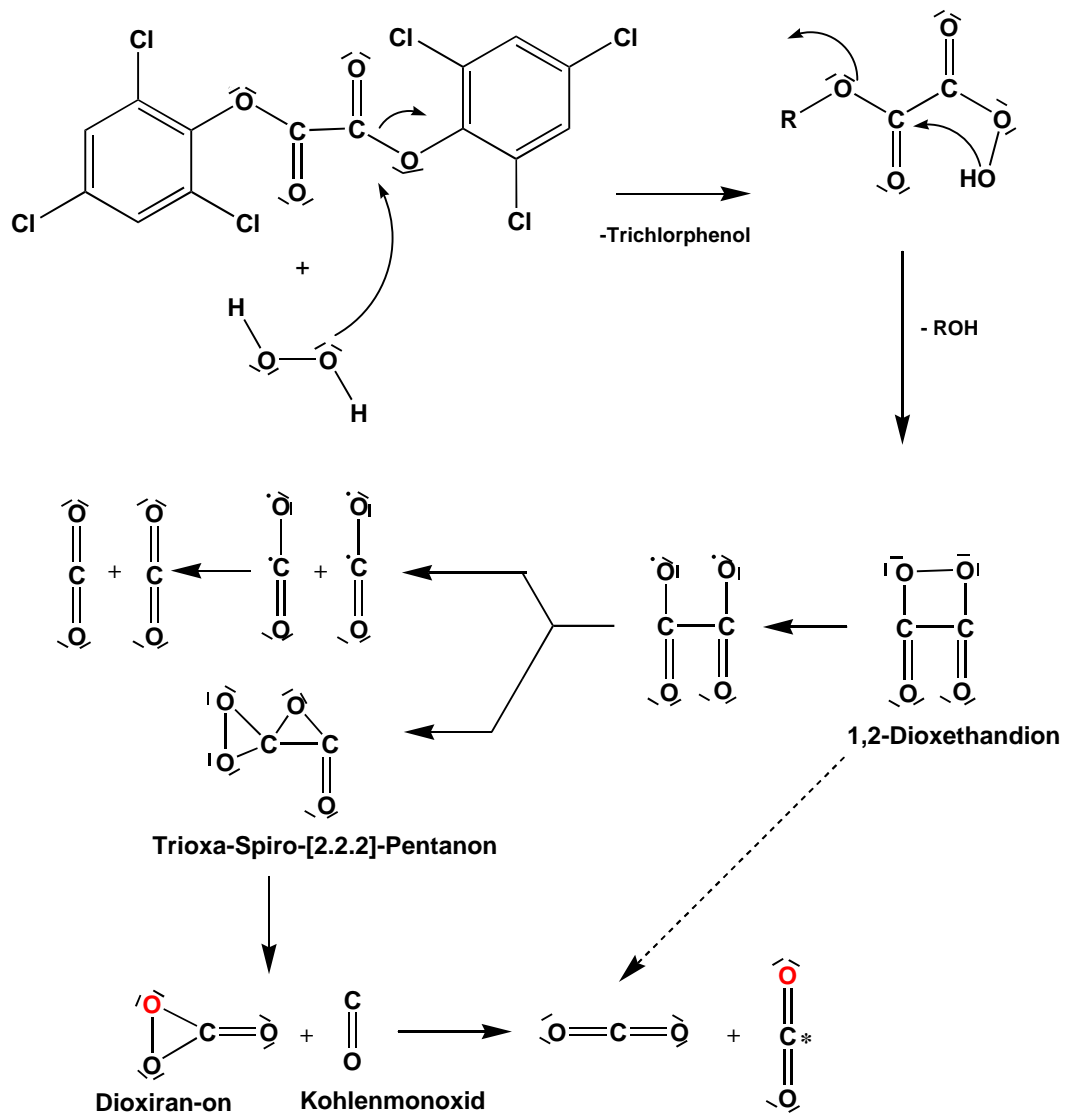
### **Versuchsauswertung:**

In einer nukleophilen Substitution greift ein Wasserstoffperoxid-Molekül ein TCPO-Molekül an und Trichlorphenol wird abgespalten. Intramolekular kommt es zu einer weiteren Verdrängung von Trichlorphenol, so daß beide aromatischen Reste entfernt werden. Es bildet sich das sehr instabile 1,2 Dioxethandion, dessen Existenz jedoch mit Hilfe der Tieftemperaturspektroskopie bereits nachgewiesen wurde. Aufgrund der hohen Ringspannung des Dioxethandions erfolgt zwischen der Peroxo-Brücke ein homolytischer Bruch und ein Biradikal entsteht. Im folgenden können nun verschiedene Möglichkeiten der Reaktion in Betracht gezogen werden. Es kann ein weiterer homolytischer Bruch zwischen der C-C-Bindung des Biradikals auftreten, so daß zwei CO<sub>2</sub>-Biradikale entstehen, die sofort zu Kohlendioxid rekombinieren. Da sich diese Moleküle nicht im angeregten Zustand befinden, spielen diese in bezug auf die Leuchterscheinung keine weitere Rolle. Das Dioxethandionbiradikal kann allerdings auch zur beschriebenen Spiroverbindung weiterreagieren, die jedoch noch instabiler als das 1,2-Dioxethandion ist und sofort zum Dioxiran-on und zu Kohlenmonoxid zerfällt. An dieser Stelle wird davon ausgegangen, daß atomarer Sauerstoff ausgetauscht wird und zwei Moleküle Kohlendioxid entstehen. Das aus



dem Kohlenmonoxid gebildete  $\text{CO}_2$  befindet sich im angeregten Zustand. Die Energie des angeregten  $\text{CO}_2$  kann einen Fluorophor in den angeregten Zustand versetzen, der unter Lichtemission wieder desaktiviert wird.

Reaktionsmechanismus:



Im durchgeführten Versuch wird der in der Natur vorkommende Fluorophor Chlorophyll genutzt, das über ein ausgedehntes System konjugierter Doppelbindungen verfügt. Durch Eintauchen der Teebeutel in Essigsäureethylester bildet sich ein Chlorophyll-Extrakt, das als Fluorophor verwendet wird. Vergleicht man die beiden Reaktionen miteinander, so erkennt man eine deutlich rote Lumineszenz im Grüntee-Glas, während der schwarze Tee keine bzw. eine deutlich geringere Chemolumineszenz aufweist. Man sollte allerdings darauf achten, daß der Chlorophyll-Extrakt nicht zu konzentriert ist, da es sonst zu einer Selbstlöschung der Lumineszenz kommen kann.

## 5. Sortieren

Die Einordnung der getrockneten und fermentierten Blätter in verschiedene Kategorien orientiert sich an der Blattgröße:

- Whole leaf tea (ganze Teeblätter)
- Broken leaf tea (zerkleinerte Teeblätter)
- Fannings (stecknadelkopfgroße Blatteile)
- Dust (,Teestaub‘)

Die beiden Tee-Grade Fannings und Dust werden hauptsächlich zur Herstellung von Teebeuteln verwendet. Generell geben diese Gradbezeichnungen jedoch keine Auskunft über die Teequalität.

## Kurzer Exkurs: Teequalität

Qualitativ hochwertige Teesorten sind beispielsweise:

- Orange Pekoe  
Äußerste, zarte Blätter mit angrenzender Knospe
- Tips  
Gelbe bis hellbraune Spitzen der Knospen mit geringerem Gerbstoffgehalt

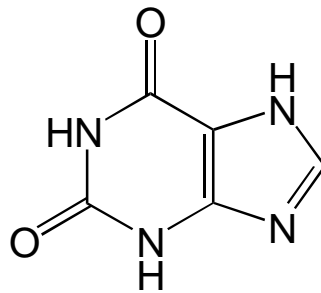
Außerdem spielen einige äußere Faktoren beim Erhalt der Teequalität eine Rolle:

- Schutz vor Licht, Wärme und Feuchtigkeit
- Fernhalten von Fremdgerüchen zur Bewahrung des teespezifischen Aromas
- Kurze Transportwege vom Pflückort zu den Verarbeitungsstätten

### III. Charakteristische Inhaltsstoffe des Schwarzen Tee

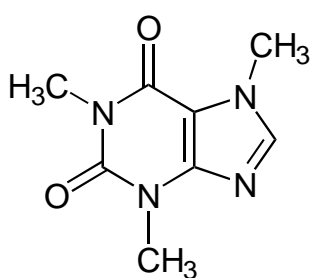
Die charakteristischen Inhaltsstoffe des Schwarzen Tees werden dominiert von den Produkten des pflanzlichen Sekundärstoffwechsels. Diese besitzen im allgemeinen die Aufgabe, die Bildung der Blütenfarbstoffe, der Duft-, Abwehr- und Signalstoffe zu übernehmen.

#### 1. Xanthin-Derivate Coffein, Theobromin und Theophyllin

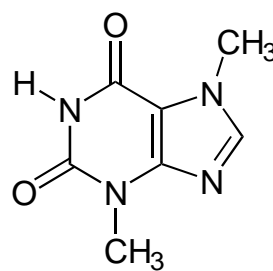


Grundgerüst Xanthin

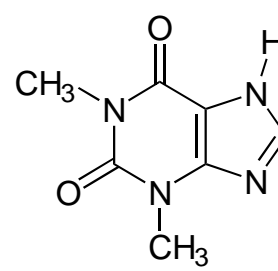
Die Xanthin-Derivate Coffein, Theobromin und Theophyllin machen ca. vier bis fünf Prozent der Tee-Trockenmasse aus. Neben den Proteinen sind diese Purin-Verbindungen als Stickstoff-Speicher der Pflanzen anzusehen. Außerdem zählen sie zu den ältesten Genuß- und Arzneimitteln der Menschheit.



Coffein



Theobromin



Theophyllin

Das Hauptalkaloid des Schwarzen Tee ist Coffein mit einem Anteil an der Tee-Trockenmasse von 4%. In deutlich geringeren Anteilen finden sich Theophyllin und Theobromin (0,05% bzw. 0,1% der Tee-Trockenmasse). Viele physiologische Wirkungen, die nach dem Teegenuß beobachtet werden können, werden durch die drei genannten Xanthin-Derivate ausgelöst. Coffein und Theophyllin bewirken eine Stimulierung des ZNS, eine Anregung der Herztätigkeit, des Stoffwechsels sowie der Atmung. Theobromin und Theophyllin besitzen außerdem diuretische, d.h. harntreibende, Wirkung.

## Versuch 2: Dünnschichtchromatographischer Nachweis der Xanthin-Derivate

Zum qualitativen Nachweis der drei Xanthin-Derivate des Tee wird eine Dünnschicht-Chromatographie herangezogen.

### Versuchsbeschreibung:

- Materialien:  
DC-Karte mit Fluoreszenzindikator  
kleine DC-Kammer  
UV-Lampe
- Verwendete Chemikalien:  
10mL Fließmittel      Chloroform : Ethanol : Ameisensäure    88 : 10 : 2  
Coffein  
Theophyllin  
Theobromin
- Durchführung:  
Eine Lösung der extrahierten Derivate sowie Lösungen von Theobromin, Theophyllin und Coffein werden an der Startlinie der DC-Platte aufgetragen. Die Dünnschichtchromatographie dauert in einer mit Fließmittel gesättigten DC-Kammer ca. zwanzig Minuten. Nach Erreichen der aufgetragenen Ziellinie erfolgt

die Detektion unter UV-Licht aufgrund Fluoreszenzlöschung durch Absorption bei 254nm.

### **Versuchsauswertung:**

Aufgrund des bekannten  $R_f$ -Werte von Coffein, Theophyllin und Theobromin sowie der mitlaufenden Vergleichsproben von Coffein, Theophyllin und Theobromin lassen sich die Xanthin-Derivate eindeutig identifizieren. In den erhaltenen Konzentrationen sind jedoch nur Coffein und Theobromin nachweisbar.

$R_f$ -Werte:   Coffein       0,57  
                  Theophyllin 0,45  
                  Theobromin 0,35

## Versuch 3: Photometrische Bestimmung des Coffein-Gehalts

Im folgenden Versuch wird der Coffein-Gehalt einer Tasse Tee (200mL) bestimmt.

### **Versuchsbeschreibung:**

- Materialien:
  - Bechergläser
  - 100mL Meßkolben
  - Voll- sowie Meßpipetten
  - G4-Fritte mit Absaugvorrichtung
  - Reagenzgläser
  - Photometer mit Küvetten
- Verwendete Chemikalien:
  - Kupfersulfat-Lösung (6,9%)
  - Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung (8,4%)
  - Iodiodkalium-Lösung (0,1mol)
  - Schwefelsäure (20%)
  - Coffeinstandard (500mg/L)

Methanol

- Durchführung:

Man stellt einen Teeaufguß (200mL Wasser mit 1,75g Tee) mit einer Ziehdauer von zwei Minuten her. Man entnimmt 50mL Teeaufguß und gibt diese mit 30mL Wasser und 6mL  $\text{CuSO}_4$ -Lösung in einen 100mL Meßkolben. Es wird fünf Minuten im Wasserbad erwärmt und nach Erkalten der Lösung 3mL Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung zugegeben. Anschließend wird bis zur Marke des Meßkolbens aufgefüllt, umgeschüttelt und filtriert. 5mL des Filtrats werden in ein Reagenzglas pipettiert und mit 2mL 20%iger Schwefelsäure angesäuert. Das Reagenzglas stellt man zehn Minuten in das heiße Wasserbad und kühlt anschließend unter fließendem Wasser ab. Man versetzt die Lösung mit  $\text{KI}_3$ -Lösung, kühlt wiederum fünf Minuten im Eiswasser ab und saugt den Niederschlag durch den Filtertiegel ab. Reste des blauschwarzen Niederschlags bringt man mit 2mL Wasser in die Fritte und saugt die überschüssige Iodlösung ab. Der Coffein-Triiodid-Niederschlag wird mit 25mL Methanol gelöst und langsam abgesaugt. Danach wird mit 25mL Wasser nachgewaschen. Die erhaltene gelbe Lösung kann sofort gegen eine Blindprobe ohne Coffein photometriert werden.

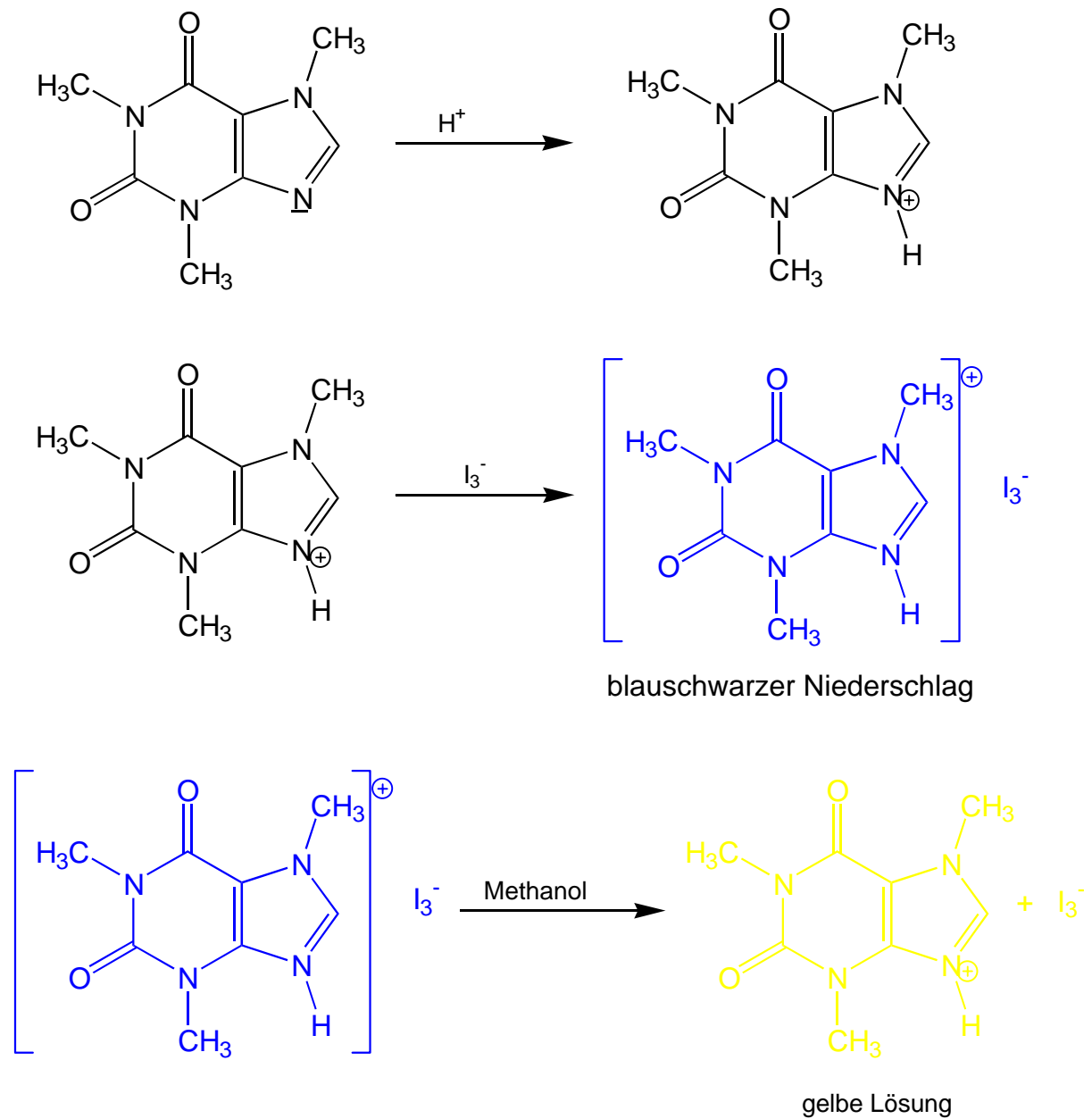
Zur Aufstellung einer geeigneten Kalibriergerade werden wäßrige Coffein-Lösungen mit Konzentrationen von 100mg/L bis 500mg/L hergestellt. Man führt den Fällungsprozeß wie bereits beschrieben mit jeweils 5mL der Lösung durch.

### **Versuchsauswertung:**

Anhand der mit Hilfe des Photometers gemessenen Extinktionen können Rückschlüsse auf die Coffein-Konzentration einer Tasse Tee mit 200mL Inhalt gezogen werden.

Nach Abtrennung der Tee-Gerbstoffe durch Schwermetall-Fällung erfolgt die Protonierung des Coffeins mit Schwefelsäure und durch weitere Zugabe von  $\text{KI}_3$ -Lösung bildet sich ein blauschwarzer Coffein-Triiodid-Niederschlag. Dieser löst sich mit gelber Farbe in Methanol. Durch Aufnahme verschiedener Absorptionsspektren ist davon auszugehen, daß die gelbe Färbung der methanolischen Lösung durch das  $\text{I}_3^-$ -Ion hervorgerufen wird. Man kann sich dazu folgenden Reaktionsmechanismus vorstellen:

Reaktionsmechanismus:

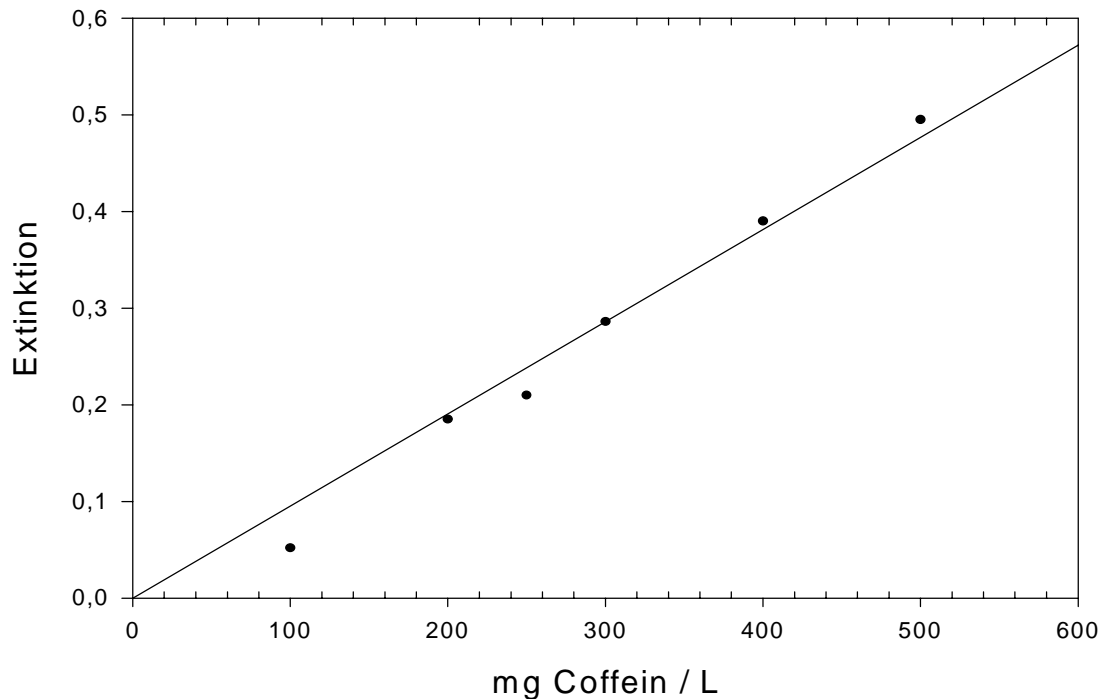


Die Absorptionsmessung erfolgt bei einer Wellenlänge von 446nm. Zwei Proben eines Tee-Aufgusses wurden photometriert und folgende Extinktionen ermittelt:

- |          |       |
|----------|-------|
| 1. Probe | 0,210 |
| 2. Probe | 0,209 |

Mit Hilfe der aufgenommenen Kalibriergerade läßt sich nun die Konzentration an Milligramm Coffein pro Liter Tee bestimmen.

## Kalibriergerade Coffein-Bestimmung



Nach Auftragen der erhaltenen Extinktionswerte berechnet sich der Coffein-Gehalt pro Tasse Tee:

$$215 \text{ mg/L} : 5 = 43 \text{ mg Coffein} / 200\text{mL}$$

Im Vergleich dazu verschiedene Literaturwerte:

Eine Tasse Schwarzer Tee	40 – 50 mg Coffein
Eine Tasse Kaffee	ca. 100 mg Coffein

## 2. Gerbstoffe

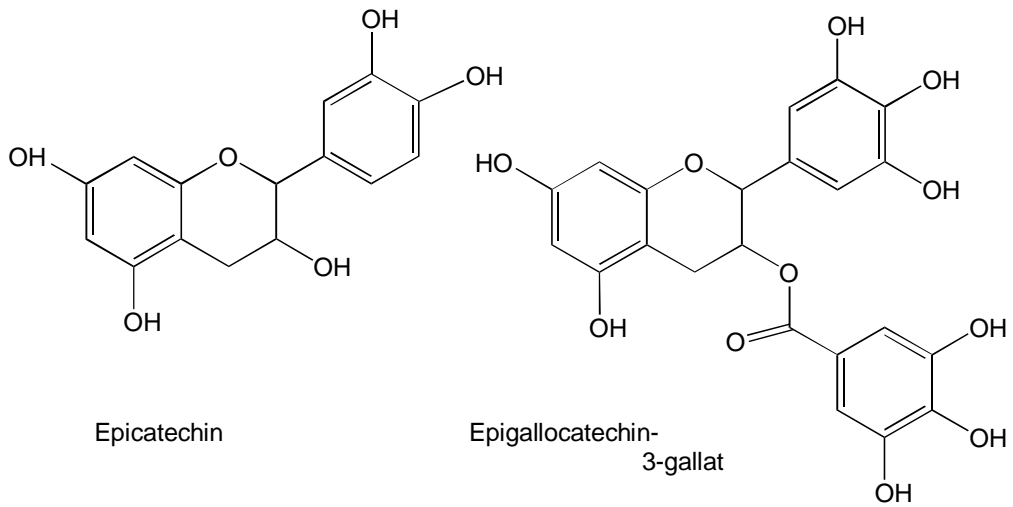
Unter Tee-Gerbstoffen versteht man (poly-)phenolische Verbindungen, die ca. 30% der Tee-Trockenmasse bzw. 20% des Tee-Aufguß ausmachen. Die Aufgabe der pflanzlichen Gerbstoffe besteht hauptsächlich darin, als Schutzmechanismen gegen Fäulnis, Schädlinge und Tierfraß zu wirken.

Im Schwarzen Tee finden sich ungefähr zwanzig verschiedene Gerbstoffe mit sehr heterogener Zusammensetzung. Beim Versuch einer Einteilung kann man zwei große Hauptgruppen pflanzlicher Gerbstoffe ermitteln:

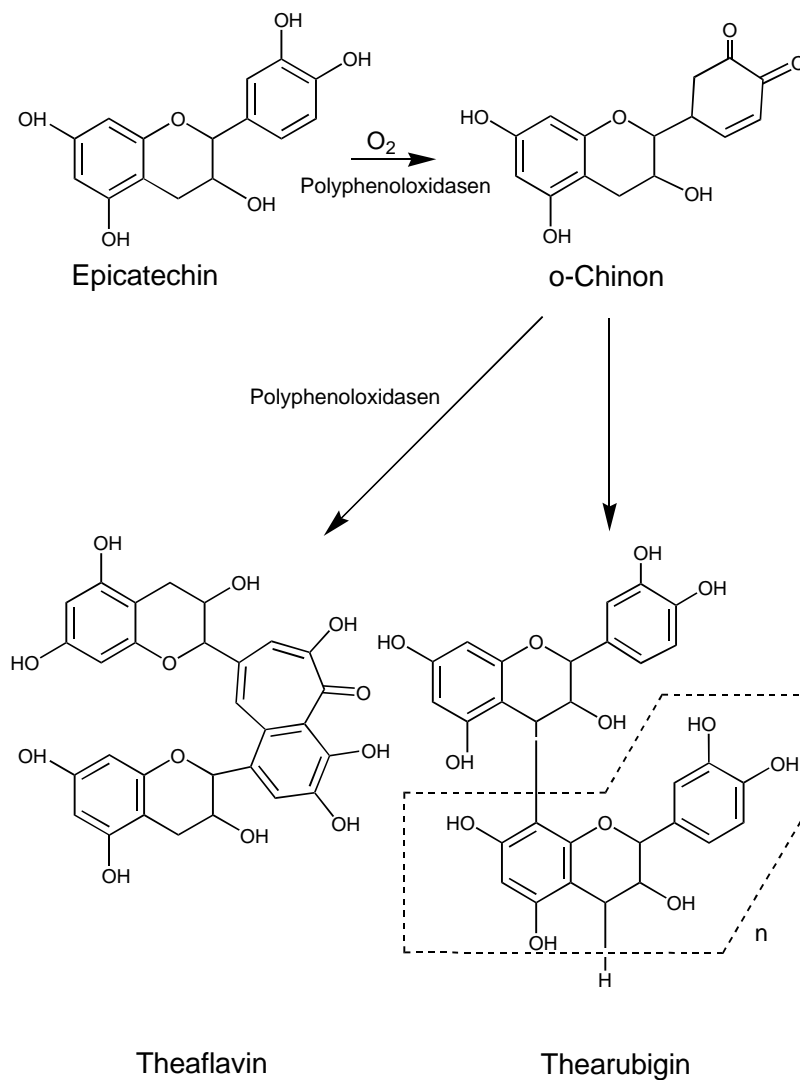


a) Catechine (95% der Tee-Gerbstoffe)

Zwei Beispielmoleküle:



Kondensationsprodukte durch enzymatische Oxidation:



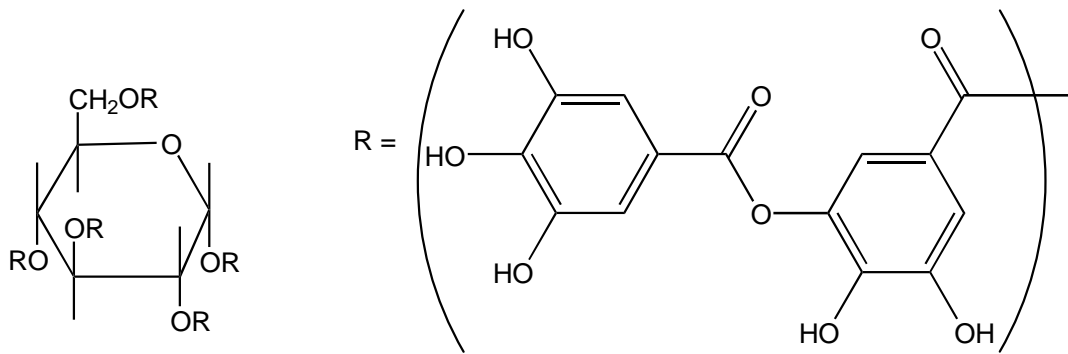
b) Tannine (5% der Tee-Gerbstoffe)

Phenolcarbonsäuren (z.B. Gallussäure) und deren Ester

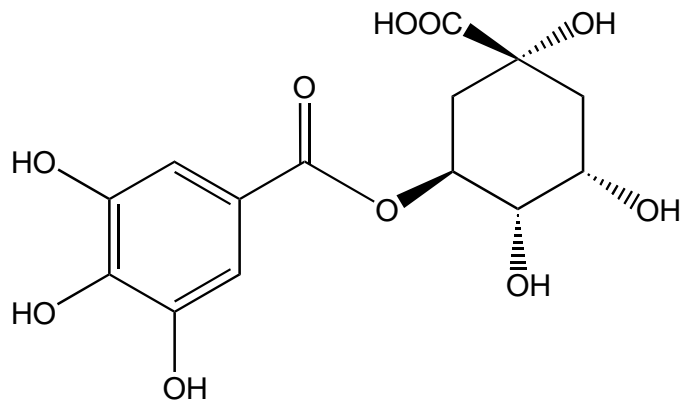
- Gallotannine

Zwei Beispielmoleküle:

Pentadigalloylglucose



Theogallin



Durch den recht hohen Anteil der Gerbstoffe besitzen diese sehr charakteristische Auswirkungen auf den Tee-Aufguß:

- Es erfolgt die Farbgebung durch die Thearubigine sowie die Theaflavine.
- Die Geschmacksstärke eines Schwarzen Tees steht in direkter Abhängigkeit zum Gesamtgerbstoffgehalt.

# Demonstration 1:

## Indikatorverhalten von Tee

Ähnlich den Anthocyan-Farbstoffen wie z.B. im Rotkohl läßt sich auch mit Tee-Aufgüssen eine pH-abhängige Farbreihe -hervorgerufen durch die Gerbstoff-Moleküle- aufstellen.

### Versuchsbeschreibung:

- Materialien:  
großer Reagenzglasständer  
fünf Demo-Reagenzgläser  
pH-Meter  
50mL Vollpipette  
Tropfpipetten
- Verwendete Chemikalien:  
Salzsäure ( $c = 2\text{mol/L}$ )  
Natronlauge ( $c = 2\text{mol/L}$ )
- Durchführung:  
Man füllt in jedes Demo-Reagenzglas 50mL Tee-Aufguß. Mit Hilfe der Salzsäure und der Natronlauge stellt man pH-Werte von 3, 5, 7, 9 und 11 ein.

### Versuchsauswertung:

Die folgenden Reaktionsmechanismen sind Überlegungen zu möglichen Vorgängen und erscheinen als die wahrscheinlichste Möglichkeit der Reaktion. Ausgegangen wird jeweils vom farbgebenden System des Thearubigins.

Im sauren Bereich:

Man beobachtet im sauren Bereich eine zunehmende Farbaufhellung des Tee-Aufgusses. Die Moleküle absorbieren demnach zunehmend kurzwelligeres, d.h. energiereicheres Licht.

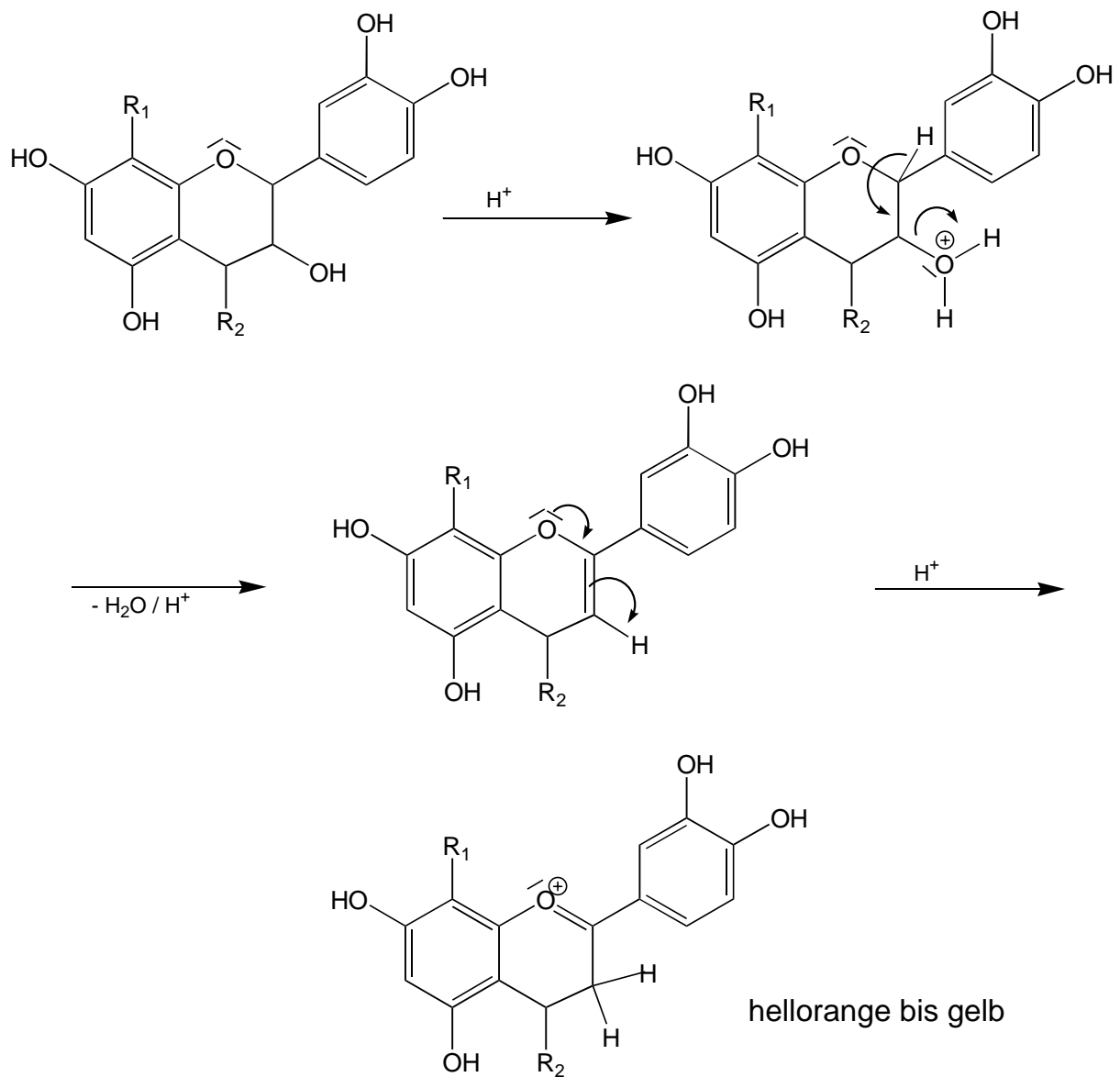
Im alkalischen Bereich:

Es erfolgt mit zunehmendem pH ein stufenweises Abdunkeln des Farbe des Tees. Dies ist nicht allein damit zu begründen, daß ein chinoides System gebildet wurde,

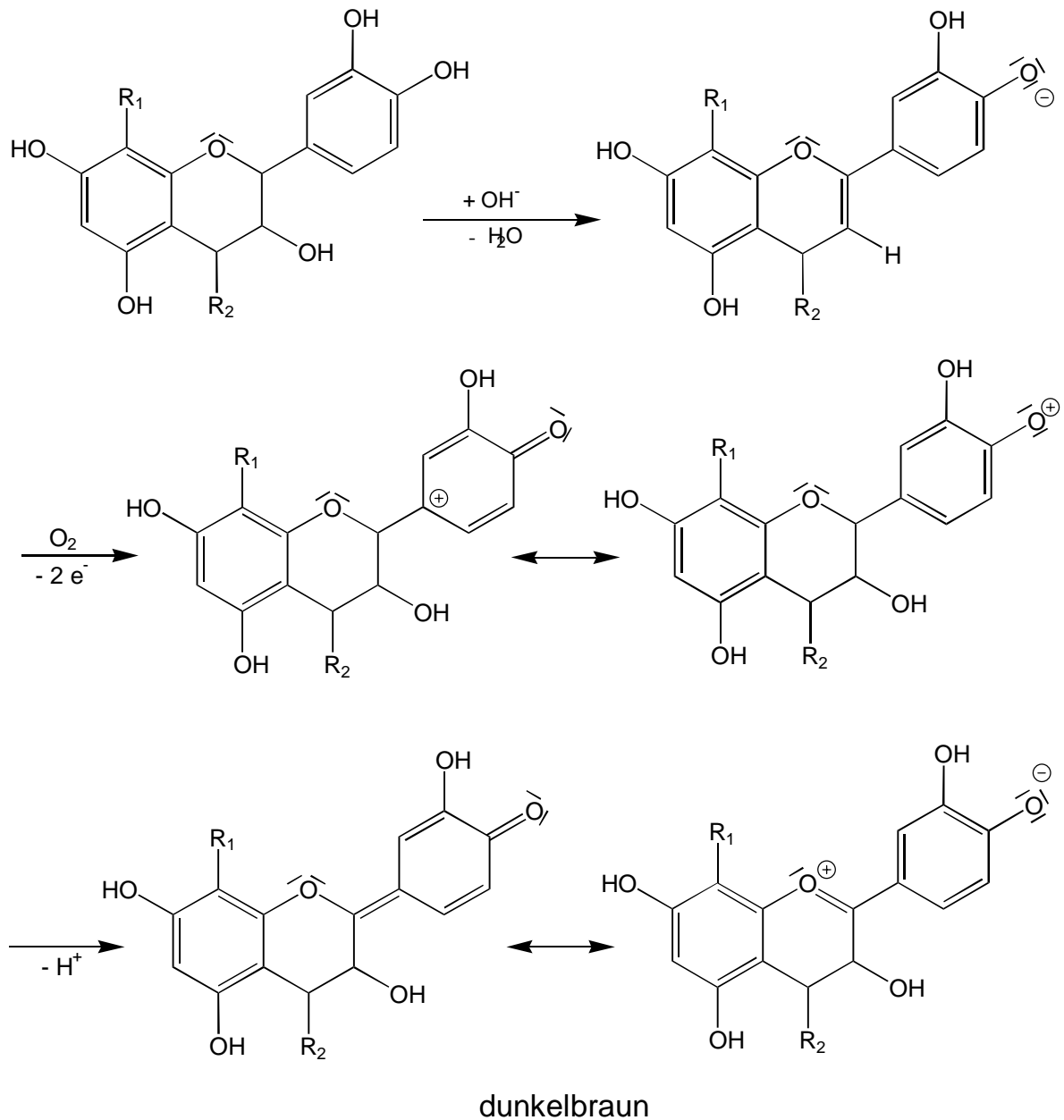
sondern daß nach dem MO-System die Abstände zwischen HOMO- und LUMO-Übergängen geringer werden. Nach dieser Vorstellung reicht energieärmeres, d.h. langwelligeres Licht zur Anregung der Elektronen aus.

Reaktionsmechanismen:

Im sauren Bereich:



Im alkalischen Bereich:



Im folgenden wird kurz auf die physiologischen Wirkungen der Gerbstoffe eingegangen. Charakteristisch für die Tee-Gerbstoffe ist ihre beruhigende Wirkung auf den Magen-Darm-Trakt, so daß ihnen auf diese Weise eine antagonistische Wirkung zum Coffein nachgesagt wird (Die Resorption des Coffeins im Magen-Darm-Trakt wird durch Gerbstoffe erschwert). Außerdem kommt es zu einer Erniedrigung des Cholesterol- und Triglycerid-Gehalts im

Blut, was zu einer Minderung des Herzinfarkt-Risikos führt. Im Tierversuch wurde daneben die Senkung der Häufigkeit des Auftretens von Haut-, Lungen-, Magen- und Leberkrebs durch Aufnahme von Gerbstoffen aufgezeigt.

## Versuch 4:

# Iodometrische Bestimmung des Gerbstoff-Anteils

Da der Gerbstoff-Anteil eines Tee-Aufgusses in direkter Abhängigkeit zur Brühzeit steht, erfolgen die iodometrischen Gerbstoff-Bestimmungen in zwei Schwarztee-Aufgüssen mit verschiedener Brühzeit (eine bzw. acht Minuten). Es wird das Verfahren nach G. Bonifazi und E. Capt aus dem Jahr 1931 angewendet.

### **Versuchsbeschreibung:**

- Materialien:
  - zwei Magnetrührer mit Heizplatte und Rührfisch
  - 250mL Bechergläser
  - Glastrichter
  - Faltenfilter
  - vier 250mL Meßkolben
  - 100mL Meßkolben
  - 20mL Vollpipette
  - 25mL Vollpipette
  - 10mL Vollpipette
  - 100mL Vollpipette
  - zwei 200mL Iodzahlkolben
  - 50mL Titrationsbürette
  - Stativmaterial
  - zwei 10mL PE-Spritzen
- Verwendete Chemikalien:
  - Kupferacetat-Lösung (4%)
  - Kaliumiodid p.a.

Essigsäure (50%)

Natriumthiosulfat-Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ )

Stärke-Lösung

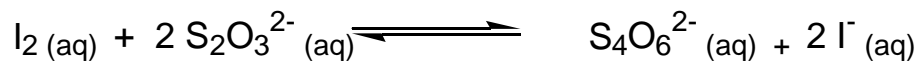
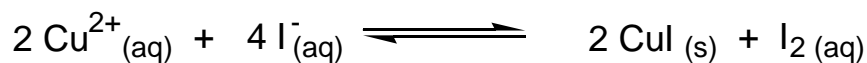
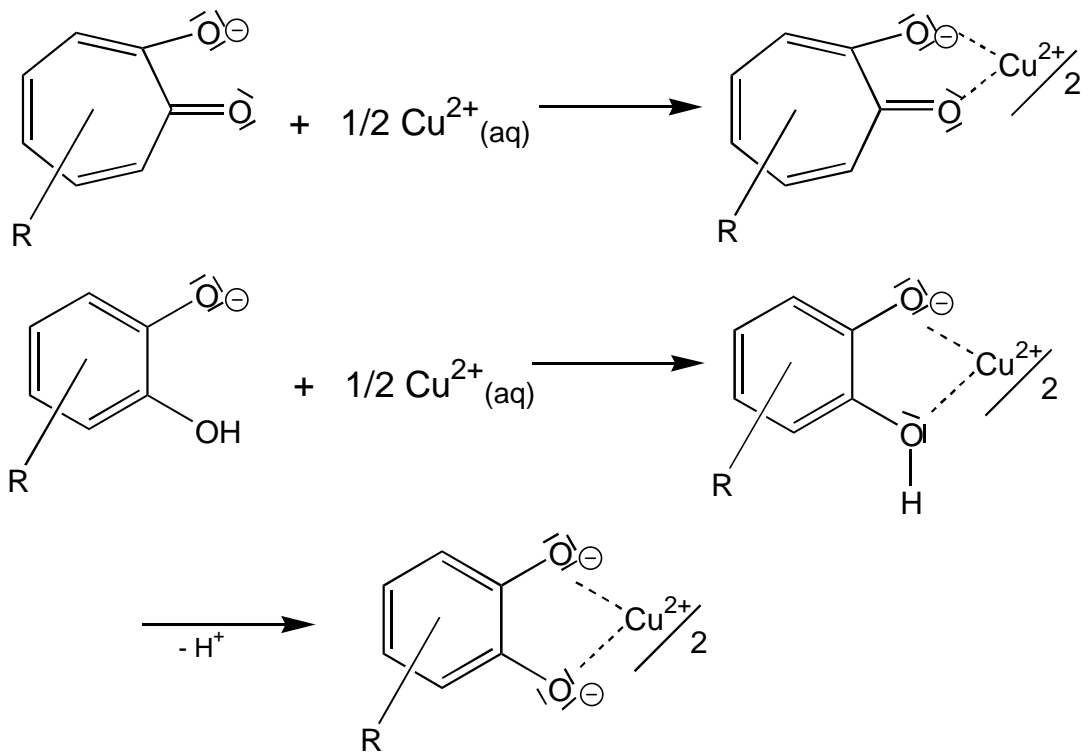
- Durchführung:

Jeweils 2g schwarzer Tee werden mit 200mL Wasser eine Minute bzw. acht Minuten aufgebraut. Man filtriert die Lösungen jeweils in einen 250mL Meßkolben ab, wobei man die ersten Milliliter verwirft. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden 20mL Kupferacetat-Lösung zugesetzt. Man füllt jeweils bis zur Marke mit Wasser auf, schüttelt um und läßt über Nacht stehen. Es wird erneut filtriert, wobei wiederum die ersten Milliliter verworfen werden, und man pipettiert schließlich 100mL Proben aus beiden Meßkolben in 200mL Iodzahlkolben. Man versetzt mit 25mL Essigsäure, gibt 3g Kaliumiodid p.a. hinzu und rührt die Lösung ca. eine Minute. Mit einer Blindprobe bestehend aus 90mL Wasser und 10mL Kupferacetat-Lösung verfährt man auf die gleiche Art und Weise. Die Blindprobe sowie die beiden Teeproben werden mit Natriumthiosulfat-Lösung, deren Titer im Vorfeld bestimmt wurde, titriert, bis die Lösungen nur noch schwach gelb sind. Nach Zusatz von 2mL Stärke-Lösung wird langsam bis zum Endpunkt titriert, der erreicht ist, wenn der blaue Farbton des Iod-Stärke-Komplexes eben verschwunden ist und die Lösungen nur noch trübweiß bzw. trübrosa sind.

### **Versuchsauswertung:**

Bei der iodometrischen Bestimmung des Gerbstoff-Anteils nach Bonifaci und Capt (Prinzip einer Rücktitration) werden die Gerbstoffe im Teeaufguß mit einem Überschuß Kupferacetat als Kupfersalze gefällt. Durch Zugabe von Kaliumiodid werden die überschüssigen Kupfer(II)-Ionen zu Kupfer(I)-Ionen reduziert und fallen als unlösliches Kupfer(I)iodid aus ( $2 \text{ Cu}^{2+} + 4 \text{ I}^- \leftrightarrow \text{I}_2 + 2\text{CuI} \downarrow$ ). Die Braunfärbung der bis dahin farblosen Lösung wird durch die Ausscheidung des molekularen Iods hervorgerufen. Aus der Differenz im Verbrauch an Natriumthiosulfat-Lösung zwischen der Blindprobe und den jeweiligen Teeproben lassen sich schließlich Rückschlüsse auf den Gerbstoff-Gehalt ziehen.

Die folgenden Strukturen und Gleichungen sind als Überlegungen bzw. Möglichkeiten zu den beschriebenen Reaktionen anzusehen:



Berechnung des Gerbstoffanteils der verschiedenen Teeproben:

- Brühzeit: Eine Minute

$$w(\text{Gerbstoffe}) = (V(\text{Blindprobe}) - V(\text{Analyse})) \cdot \text{stöchiometrischer Faktor} \cdot t \cdot \text{VF}$$

stöchiometrischer Faktor  $\exists t \exists \text{VF}$

$$w(\text{Gerbstoffe}) = (20,7 \text{ mL} - 14,9 \text{ mL}) \cdot \text{stöchiometrischer Faktor} \cdot t \cdot \text{VF}$$

$$0,010392 \cdot 0,9835 \cdot 2,5$$

$$w(\text{Gerbstoffe}) = 0,148 = 14,8 \%$$

- Brühzeit: Acht Minuten

$$w(\text{Gerbstoffe}) = (V(\text{Blindprobe}) - V(\text{Analyse})) \cdot \text{stöchiometrischer Faktor} \cdot t \cdot \text{VF}$$

stöchiometrischer Faktor  $\exists t \exists \text{VF}$

$$w(\text{Gerbstoffe}) = (20,7 \text{ mL} - 13,3 \text{ mL}) \cdot \text{stöchiometrischer Faktor} \cdot t \cdot \text{VF}$$

$$0,010392 \cdot 0,9835 \cdot 2,5$$

$$w(\text{Gerbstoffe}) = 0,189 = 18,9 \%$$



## Demonstration 2:

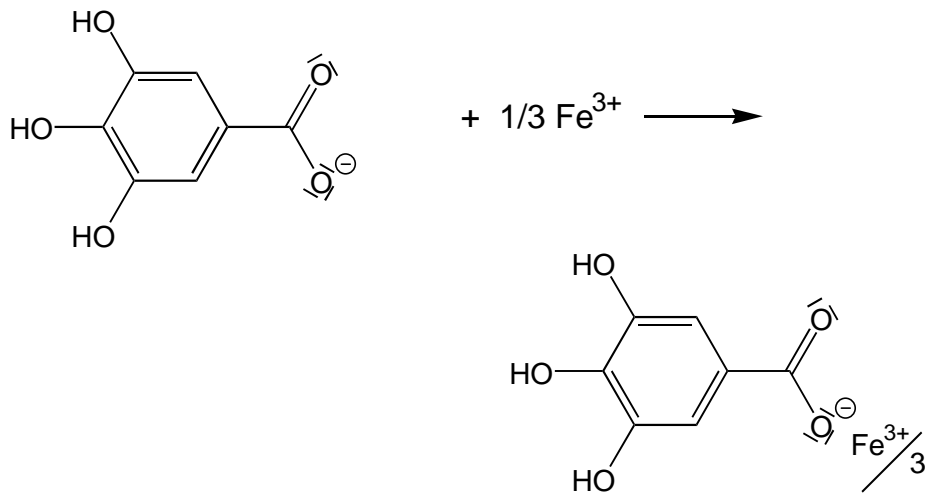
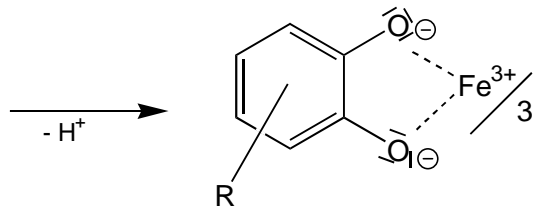
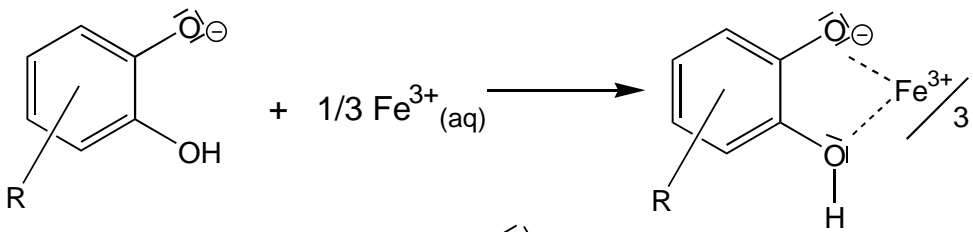
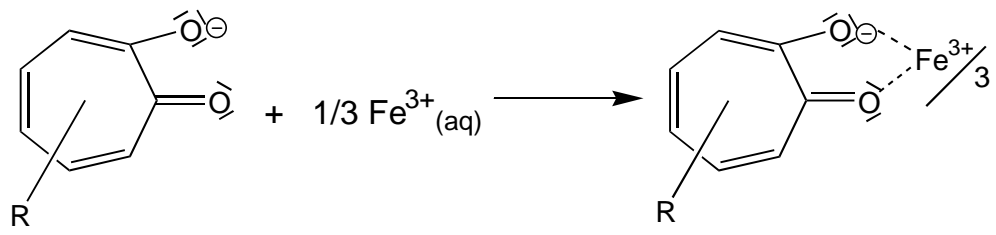
### Historischer Exkurs – „Eisengallustinte“

#### Versuchsbeschreibung:

- Materialien:  
Magnetrührer mit Rührfisch  
250mL Becherglas  
Schreibfeder / -papier
- Verwendete Chemikalien:  
Eisen(II)sulfat  
Gummi arabicum
- Durchführung:  
Zu einem 200mL Teeaufguß (5g Tee werden zehn Minuten gekocht) gibt man 5g Eisen(II)sulfat. Um die Schreibfähigkeit der Tinte zu verbessern, kommen außerdem ca. 2g Gummi arabicum hinzu.

#### Versuchsauswertung:

Die Fällung von Gerbstoffen durch Zugabe von Metallionen kann anhand dieses Versuchs auf eine recht nützliche Art dargestellt werden. Durch Zusatz von  $\text{FeSO}_4$  zum Tee bildet sich eine tiefschwarze Suspension. Vor allem durch den Anteil der Gallussäure an den Gerbstoffen ist diese Tinte, die auch häufig aus Gallusäpfeln hergestellt wird, schon seit Jahrhunderten als Eisengallustinte bekannt. Die Reaktionsgleichungen gehen jeweils von der oxidierten Form des Eisens, dem  $\text{Fe}^{3+}$ , aus, da die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen mit dem Sauerstoff der Luft zu  $\text{Fe}^{3+}$  reagieren. Die formulierten Reaktionen entsprechen prinzipiell den unter Versuch 4 ‚Iodometrische Bestimmung des Gerbstoff-Anteils‘ beschriebenen.

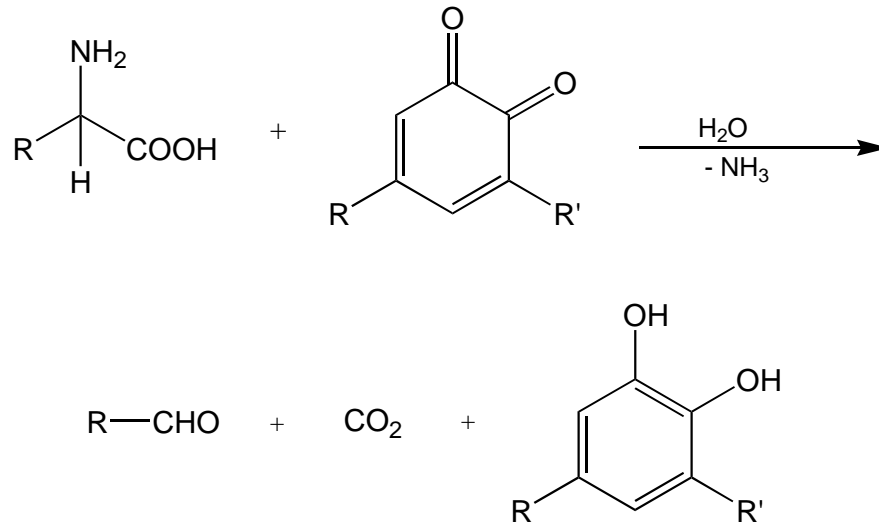


Schwarzer Niederschlag

### 3. Aromastoffe

Die für das Teearoma charakteristischen Stoffe sind flüchtige Verbindungen, deren Bildung im Verlauf der Fermentation des Schwarzen Tees auf verschiedenen Reaktionswegen erfolgt. Als die drei wichtigsten sind anzusehen:

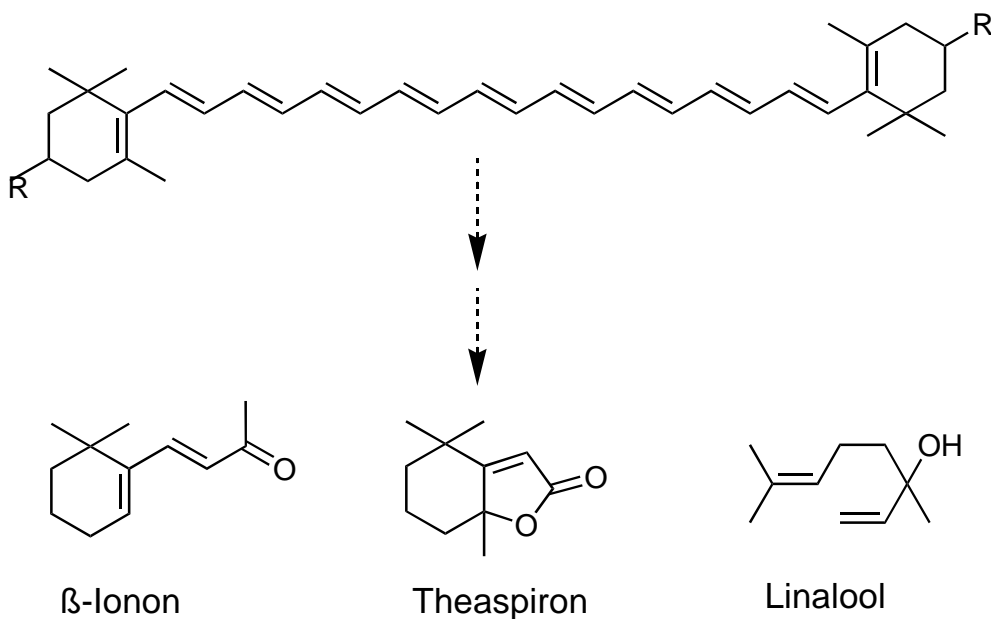
- Strecker-Reaktion von Aminosäuren mit oxidierten Flavanolen



- Oxidation ungesättigter Fettsäuren

Vor allem aber

- Oxidation von Carotinoiden



# Versuch 5:

## Destillation der Aromastoffe des Schwarzen Tee

### Versuchsbeschreibung:

- Materialien:

Magnetrührer

Heizpilz

Destillationsapparatur mit 250mL Rundkolben; Vigreux-Kolonne; Claisen-Brücke; Spinne und vier 100mL Rundkolben

Demonstrationsreagenzglas mit Stopfen und Filterpapier

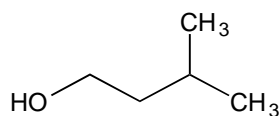
- Durchführung:

Man füllt ca. 5g Schwarzen Tee in den 250mL Rundkolben, gibt ungefähr bis zur Hälfte Wasser hinzu und erhitzt zum Sieden. Vom aufgefangenen Destillat überführt man eine Probe in das Demonstrationsreagenzglas zur Geruchsprobe.

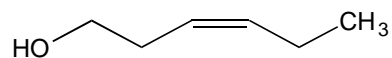
### Versuchsauswertung:

Bisher wurden über 400 flüchtige Verbindungen im Schwarzen Tee identifiziert, der ungefähr die vier- bis fünffache Aromakonzentration gegenüber Grünem Tee besitzt.

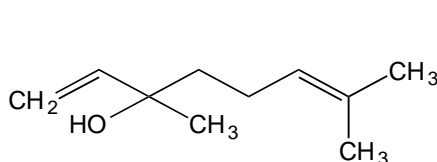
Charakteristische Aromastoffe des Schwarzen Tees sind:



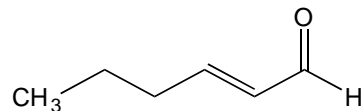
3-Methyl-1-butanol



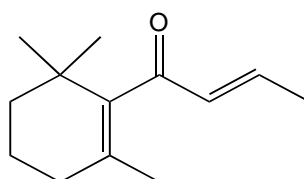
cis-3-Hexen-1-ol



Linalool

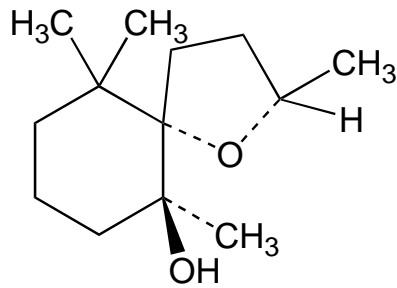


trans-2-Hexenal

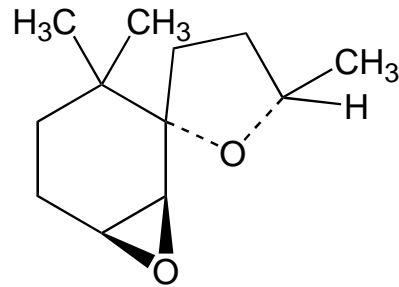


β-Damascon

Außerdem finden sich im Schwarzen Tee die Theaspirane (Sammelbezeichnung für eine Klasse cyclischer Ether). Mit ihrer erdigen Aromenote beeinflussen sie das Teearoma aufgrund ihres besonders geringen Geruchsschwellenwertes von  $0,2\mu\text{g}/\text{kg}$  Wasser.



Hydroxytheaspiran



Epoxytheaspiran

## IV. Das kleine Einmaleins des Teetrinkens

Im Zusammenhang mit dem Teegenuß haben sich einige Handhabungen und Traditionen eingebürgert, die an dieser Stelle aus der chemischen und auch physikalischen Sicht betrachtet werden sollen.

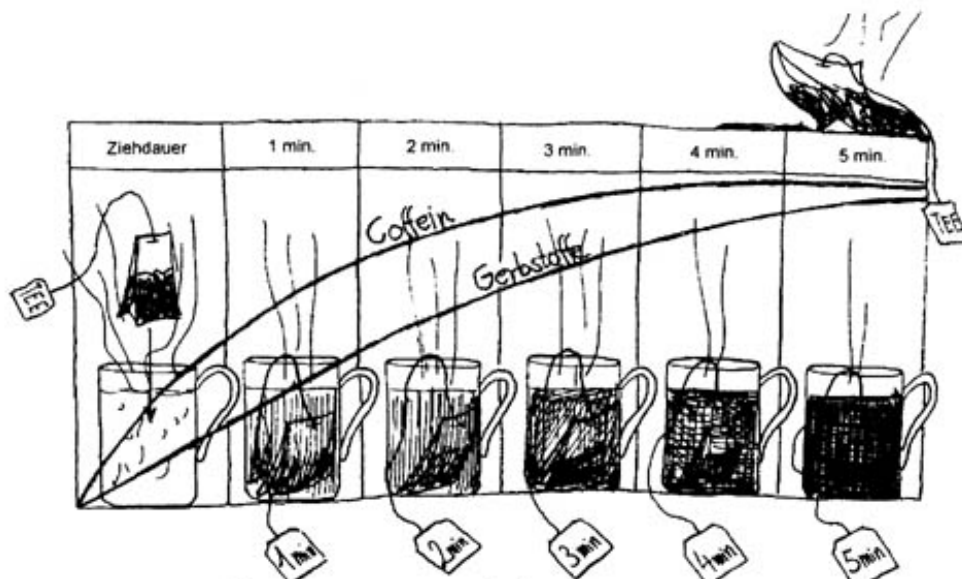
### 1. Die englische Tradition: Tee mit Milch

Die Catechine des Tee besitzen eine adstringierende Wirkung, d.h. aufgrund ihres bitteren Geschmacks zieht sich die Zunge zusammen. Diese Wirkung wird vermindert durch die Zugabe von Milch, da die in der Milch enthaltenen Proteine einen Teil der Catechine binden (Gerbende Wirkung der Catechine).

## 2. Beruhigend oder anregend? –

### Bedeutung der Brühzeit für den Teegenuß

Zu beachten ist hier die verschieden schnelle Löslichkeit des Coffeins und der Gerbstoffe im Teewasser: Das Coffein reichert sich sehr rasch im Teewasser an, während die Polyphenole erst verzögert übergehen. Diesen Vorgang beschreibt sehr schön die nächste Abbildung:



Man erkennt sehr deutlich, daß die Wirkungsweise des Tees in direkter Abhängigkeit zur Brühzeit steht, d.h. will man einen anregenden Tee, sollte dieser nur sehr kurz ziehen, soll die Wirkung des Coffeins durch das antagonistische Verhalten der Gerbstoffe vermindert werden, so sollte ein Tee mindestens fünf Minuten brühen.

## 3. Das Problem des Bahnreisenden

Um den Sachverhalt zu erläutern eine kurze Geschichte:

„Ein Bahnreisender mußte auf einem großen Bahnhof umsteigen. Er hatte nur etwa 15 Minuten Zeit, um einen Anschlußzug zu erreichen. Auf dem Weg von einem Bahnsteig zum anderen kam er an einem Kiosk vorbei. Da er großen Durst hatte, kaufte er einen Tee mit Zitrone. Wie üblich erhielt er ein Glas, in das kochendes Wasser gefüllt und ein Teebeutel hineingehängt wurde. Außerdem gab man ihm ein Nöpfchen mit etwa 20mL kaltem Zitronensaft. Der

Tee war zum Trinken zu heiß. Der Reisende hatte nicht beliebig viel Zeit um zu warten, bis sich der Tee abgekühlt hatte. Er überlegte also, wie er das Getränk möglichst schnell auf eine trinkbare Temperatur bringen konnte. Es gab zwei Möglichkeiten. Sollte er den kalten Zitronensaft sofort zugießen und dann warten bis der Tee die richtige Temperatur erreicht haben würde, oder sollte er besser eine Zeitlang mit dem heißen Tee warten, um erst kurz vor dem Trinken den Zitronensaft zuzugießen?“

Hier die Antwort auf die Frage:

## Versuch 6: Tee – ein Wärmesystem

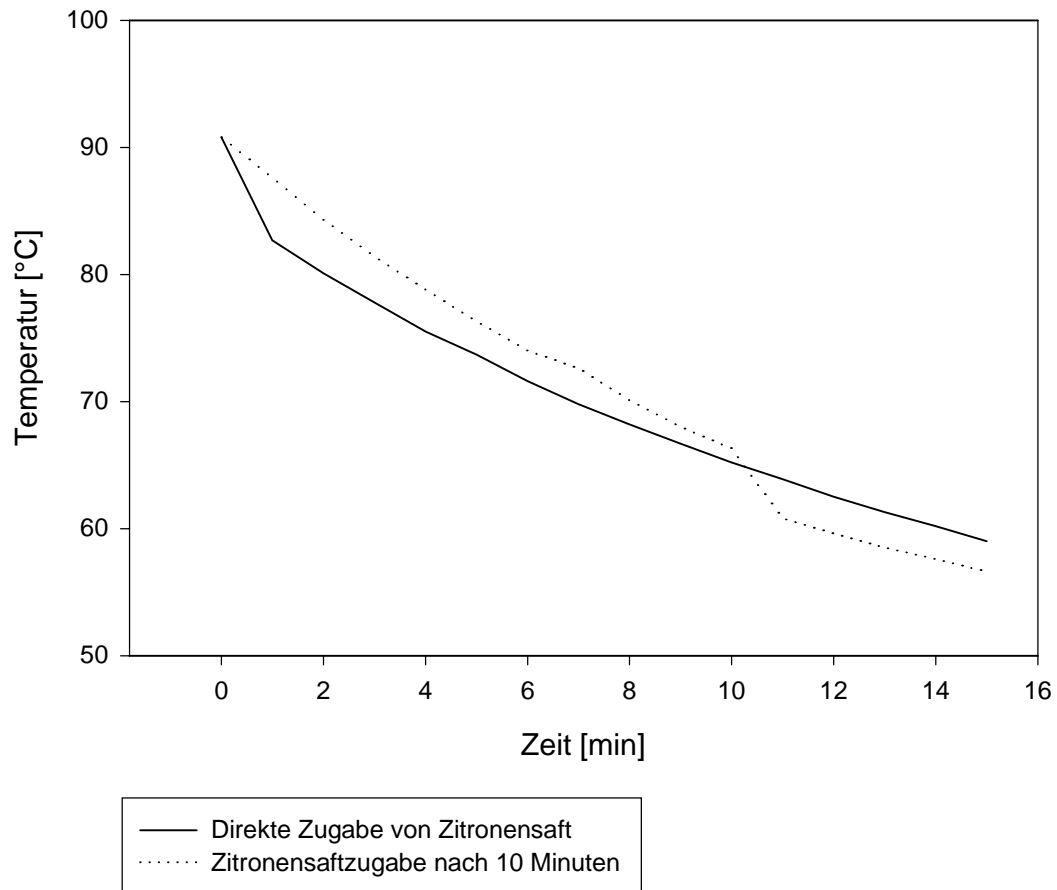
### Versuchsbeschreibung:

- Materialien:  
zwei 250mL Bechergläser  
zwei 25mL Meßzylinder  
zwei Digitalthermometer  
Stativmaterial
- Durchführung:  
Man gibt in beide 250mL Bechergläser jeweils 200mL Teeaufguß, wobei in jedes der Temperaturfühler eines Digitalthermometers reicht. Man gibt zum ersten Teeaufguß 20mL Zitronensaft und notiert von nun an minütlich die Temperaturen der beiden Aufgüsse. Nach zehn Minuten gibt man auch in das zweite Becherglas 20mL Zitronensaft und hält noch weitere fünf Minuten die Temperaturen der beiden Teeaufgüsse fest.

### Versuchsauswertung:

Ausschlaggebend für den Temperatenausgleich der beiden Teeaufgüsse mit der Umgebung ist der Temperaturgradient zwischen Teemischung und Umgebung. Je größer dieser Temperaturgradient ist, umso schneller vollzieht sich der Temperatenausgleich, d.h. der Abkühlungsprozeß. Dies läßt sich physikalisch mit

dem Newton'schen Abkühlungsgesetz ( $\Delta T = \Delta T_0 \cdot e^{-t/\tau}$ ) beschreiben. Aus diesem Grund ergeben sich bei Betrachtung des beschriebenen Sachverhaltes folgende Temperaturkurven:



Man erkennt deutlich, daß die aufgenommenen Temperaturkurven das Problem des Bahnreisenden lösen: Der Zitronensaft darf erst nach zehn Minuten zum Tee hinzugegeben werden, da auf diese Weise der Tee am schnellsten eine trinkbare Temperatur erreicht. Aus dieser Geschichte kann man aber auch einen Umkehrschluß ziehen: Soll ein Tee möglichst lange warm bleiben, so ist es sinnvoll den Zitronensaft sofort zuzugießen.



## V. Literatur- und Bildverzeichnis

Literaturverzeichnis:

PdN = Praxis der Naturwissenschaften - Chemie

NiU = Naturwissenschaften im Unterricht

- Bader, H.J.: Tee - chemische Aspekte eines alltäglichen Getränks. PdN 6/46. Jg. 1997. Seite 23 –28
- Belitz, Hans-Dieter / Grosch, Werner: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Springer-Verlag Berlin - Heidelberg - New York <sup>4</sup> 1992
- Beyer, Hans-Dieter / Walter, Wolfgang: Lehrbuch der organischen Chemie. S. Hirzel-Verlag, Stuttgart - Leipzig <sup>23</sup> 1998
- Brandl, Herbert: Rot leuchtender Tee. PdN 3/37. Jg. 1988. Seite 42-43
- Feldheim W.: Tee und Teerzeugnisse. Blackwell Wissenschafts-Verlag, Berlin 1994
- Gerstner, Ernst: Skriptum zum anorganisch-chemischen Praktikum für Lehramtskandidaten (Teil I und II). Marburg <sup>3</sup> 1993
- Grösser H.: Tee für Wissensdurstige. E. Albrecht Verlags-KG, Gräfing bei München 1994
- Koolman, Jan / Moeller, Hans / Röhm, Klaus-Heinrich: Kaffee - Käse - Karies. Biochemie im Alltag. VCH, Weinheim 1998
- Kuchling, Horst: Taschenbuch der Physik. Fachbuchverlag, Leipzig - Köln <sup>15</sup> 1995
- Peter, K. / Vollhardt, C. / Schore, Neil E.: Organische Chemie. VCH, Weinheim - New York - Basel - Cambridge - Tokyo <sup>2</sup> 1995
- Richter, Gerhard: Stoffwechselphysiologie der Pflanzen. Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York <sup>6</sup> 1998
- Römpp Lexikon Chemie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York <sup>10</sup> 1996-1999
- Ruppolt, Werner: Praxis Schriftenreihe Biologie. Kaffee - Tee - Kakao. Aulis-Verlag, Köln 1973
- Schmidkunz, Heinz: Der Tee am Bahnhof. NiU-Chemie 7 Nr. 31 1996
- Schmidt, Robert F. / Thews, Gerhard (Hrsg.): Physiologie des Menschen, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York <sup>27</sup> 1997

- Sevcsik, Peter: Coffeinbestimmung in Kaffee und Tee; Quelle: Internet
- Stahl, Egon: Dünnschichtchromatographie. Ein Laboratoriumshandbuch. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York <sup>2</sup> 1967

Bildverzeichnis:

- Firma Ronnefeldt: Grüner Tee beflügelt Geist und Körper. 1998
- Beile, Werner / Beile-Bowes, Alice / Hellyer-Jones, Rosemary / Laupater, Peter / Posener, Alan / Rpth, Rolf W.: Learning English Green Line 4, Unterrichtswerk für Gymnasien. Ernst Klett Verlag, Stuttgart <sup>3</sup> 1989
- Deutscher Teeverband e.V.: Tee – Te-Chai-Tea Die Welt des Tees. Hamburg 1999
- Koolman, Jan / Moeller, Hans / Röhm, Klaus-Heinrich: Kaffee - Käse - Karies. Biochemie im Alltag. VCH, Weinheim 1998