

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1895. Heft 16.

## Untersuchungen über den Gehalt der Kaffeebohnen an Fett, Zucker und Kaffeegerbsäure.

Von

E. Herfeldt und A. Stutzer.

Fett. Über die Eigenschaften des in Kaffeebohnen enthaltenen Fettes liegen bisher nur wenige Beobachtungen vor. Nach älteren Untersuchungen von Rochleder ist das Fett vorzugsweise der Glycerinester der Palmitinsäure, während nach neueren Analysen von A. Hilger<sup>1)</sup> fast ausschliesslich der Glycerinester der Ölsäure, neben geringen Mengen freier Ölsäure, darin enthalten ist. Wir haben in 3 verschiedenen Sorten von Kaffeebohnen, welche einen sehr ungleichen Handelswerth haben (Santos, Neu Granada, Java), verschiedene Bestandtheile, unter anderen auch den Gehalt an Fett vor und nach dem Rösten, sowie die Jodzahl und die Verseifungszahl des Fettes ermittelt und folgende Ergebnisse erhalten:

	Santos	
	roh	ger.
Wasser . . . . .	10,86 Proc.	2,43 Proc.
Asche . . . . .	3,75	4,25
Organ. Substanz . . .	85,39	93,32
darin:		
Fett . . . . .	8,15	16,58
Stickstoffsubstanz . .	15,93 (2,55)	
(N $\times$ 6,25)		
Stickstofffreie Substanz .	61,31	
Die Asche enthält:		
Kali . . . . .	2,55	
Phosphorsäure . . . .	0,44	
Jodzahl des Fettes . .	88,9	82,4
Verseifungszahl . . . .	183	188

Beim Rösten wurden jedesmal 125 Pfd. rohe Bohnen eingewogen und sind wieder erhalten:

Santos 102 Pfd., Neu Granada 102,5 Pfd., Java 102 Pfd., also waren 18 Proc. Brennverlust. Es enthielten:

125 Pfd. Santos roh .	10,18 Pfd. Fett
102 - - - ger. .	16,91 - -
Zunahme	6,73 - - = 66 Proc.

125 Pfd. Neu Granada roh	16,37 Pfd. Fett
102,5 - - - ger. .	15,82 - -
Abnahme	0,55 - - = 3 Proc.

125 Pfd. Java roh .	17,50 Pfd. Fett
102 - - - ger. .	11,52 - -
Abnahme	5,98 - - = 33 Proc.

Die Zahlen sind höchst auffällig. Aus welchen Substanzen kann beim Santos das Fett gebildet sein? — Die Verseifungszahlen scheinen darauf hinzuweisen, dass Fette und keine Kohlenwasserstoffe (die ebenfalls in dem als Extractionsmittel benutzten wasserfreien Äther löslich sein würden) beim Rösten des Santoskaffee neu entstanden. — Andererseits ist beim Javakaffee die Abnahme des Fettgehaltes eine erhebliche. Wir halten es für verfrüht, weitergehende Schlüsse über den Einfluss des Fettes auf die Qualität der Kaffeebohnen aus vorstehenden Analysen ziehen zu wollen, halten indess die Sammlung weiteren Materials über den Fettgehalt der Kaffeebohnen vor und nach dem Rösten, unter Berücksichtigung des Brennverlustes, für wichtig. Auch vom rein theoretischen Standpunkte aus betrachtet dürfte die Fettbildung in einem geringwerthigen Kaffee während des Röstens desselben ein gewisses

Neu Granada		Java	
roh	ger.	roh	ger.
10,45 Proc.	2,18 Proc.	10,05 Proc.	2,96 Proc.
3,40	4,03	3,98	5,33
86,15	93,79	85,97	91,71
13,10	15,44	14,00	11,30
12,62 (2,02)		13,25 (2,12)	
60,43		58,72	
1,81			
0,42			
85,3	86,7	79,7	87,6
185	217	195	169

Interesse haben. Die Ermittlung der Jodzahlen hat nichts Auffälliges ergeben. Die Verseifungszahl ist beim Santoskaffee, vor und nach dem Rösten untersucht, annähernd gleich geblieben. Im Neu Granada ist sie durch das Rösten gestiegen, im Java gefallen, indess dürften irgend welche wesentliche Schlussfolgerungen hieraus sich nicht ableiten lassen. Die Jod- und Verseifungszahlen sind nahezu die gleichen, wie man sie bei der Untersuchung von Olivenöl findet.

Zucker. Man nimmt allgemein an, dass fertig gebildeter Zucker in den rohen, ungebraunten Kaffeebohnen nicht vorhanden

<sup>1)</sup> Forschungsber. über Lebensm. 1894, 42.

sei. Nur J. Bell<sup>2)</sup> behauptet die Existenz einer dem Rohrzucker ähnlichen Substanz. Wir sind dieser Frage nähergetreten, indem wir ein frisch bereitetes zweiprocentiges wässeriges Kaffeeextract einige Zeit mit Fehling'scher Lösung kochen liessen. Bei wiederholten, in dieser Beziehung vorgenommenen Versuchen veränderte die Fehling'sche Lösung sich nicht im geringsten. Ferner wurden je 20 g gemahlener roher Kaffeebohnen mit 200 cc kaltem Wasser eine Viertelstunde lang in einer Schüttelmaschine heftig geschüttelt, filtrirt, die Flüssigkeit durch Bleiessig entfärbt und polarisirt. Auch dieses Verfahren ergab ein völlig negatives Resultat.

Wir glauben daraus mit Sicherheit schliessen zu sollen, dass fertig gebildeter Zucker in Kaffee nicht vorkommt. Derselbe ist vielmehr nur als Glycosid — in der Kaffeegerbsäure — vorhanden und muss aus dieser erst durch Kochen mit Weinsäure oder ähnlichen Mitteln freigemacht werden. Bei längerem Stehen des mit Fehling'scher Lösung gekochten Kaffeeextractes scheidet sich Kupferoxydul ab. Die Bildung desselben ist aber in diesem Falle darauf zurückzuführen, dass durch den länger andauernden Einfluss der alkalischen Fehlingschen Lösung Zucker aus der Gerbsäure abgespalten wurde, welcher dann auf erstere einwirkt.

Kaffeegerbsäure. In der durch verschiedene Anhaltspunkte gestützten Annahme, dass die Intensität des Aromas gebrannter Kaffeebohnen und damit die Qualität der einzelnen Kaffeesorten in einem gewissen Zusammenhang mit der Menge der in denselben vorhandenen Kaffeegerbsäure stehe, suchten wir eine Methode zur quantitativen Bestimmung der letzteren zu ermitteln.

Wenn dies auch vorläufig nicht gelungen ist, so halten wir es doch als im allgemeinen Interesse gelegen, wenn wir die angestellten Versuche bekannt geben, schon aus dem Grunde, um Andere von vergeblichen Versuchen abzuhalten.

Zunächst versuchten wir, durch Abspaltung und Bestimmung des Zuckers aus der Kaffeegerbsäure zum Ziele zu gelangen. Hierbei war zuerst das Verhältniss der Menge des aus der Kaffeegerbsäure abgespaltenen Zuckers zur Kaffeegerbsäure selbst festzustellen, um aus dem in einer Kaffeesorte gefundenen Zucker direct auf die Menge der Kaffeegerbsäure schliessen zu können.

Die hierzu nöthige Kaffeegerbsäure stellten wir in folgender Weise her: 250 g fein

gemahlener Rohkaffee wurden mit 1 l 40 volumprocentigem Spiritus durch zweistündiges Kochen am Rückflusskühler extrahirt. Nach dem Filtriren mittels eines durch heisses Wasser erwärmten Trichters wurde das Filtrat mit heisser, gesättigter, alkoholischer Bleizuckerlösung bis zur völligen Ausfällung der Gerbsäure versetzt und von letzterer durch Absaugen abfiltrirt. Die so erhaltene Bleiverbindung der Kaffeegerbsäure ist nochmals mit Alkohol auf dem Wasserbade extrahirt und durch Absaugen von der Flüssigkeit befreit. Hierauf wurde neuer Alkohol zu der Bleiverbindung hinzugegeben, Schwefelwasserstoff eingeleitet und die Gerbsäureverbindung von dem abgeschiedenen Schwefelblei abfiltrirt. Da ein völliges Trocknen der durch Eindampfen des Filtrates gewonnenen Kaffeegerbsäure nur sehr schwer gelingt, so wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet, der Eindampfrückstand mit heissem Wasser aufgenommen, filtrirt und die Lösung auf ein Volumen von 500 cc gebracht. Von derselben sind 25 cc in eine mit ausgeglühtem Sand beschickte, gewogene Platinschale gebracht und durch Eindampfen, Trocknen und Wägen das Gewicht der Kaffeegerbsäure (einschliesslich Verunreinigungen) festgestellt. Hierbei ergaben sich im Mittel mehrerer, nicht wesentlich abweichender Versuche 0,429 g.

Zur Ermittlung des Verhältnisses zwischen Zucker und Kaffeegerbsäure im oben angedeuteten Sinne wurden 25 cc der Lösung (= 0,429 g feste Substanz) in ein Becherglas pipettirt und 5 g feste Weinsäure, sowie 75 cc Wasser hinzugefügt. Diese Mischung ist unter zeitweiliger Erneuerung des Wassers 3 Stunden lang im Wasserbade erwärmt und dann neutralisirt. Nun haben wir 25 cc Kupfersulfatlösung und 25 cc alkalischer Seignettesalzlösung in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt. Zur kochenden Flüssigkeit ist die mit Weinsäure behandelte Lösung der Kaffeegerbsäure tropfenweise oder doch in ganz kleinen Portionen nach und nach hinzugesetzt und wurde schliesslich 3 Minuten lang das Kochen noch fortgesetzt. Danach ist die Ausscheidung in üblicher Weise durch ein Asbestfilter abgeschieden und im Wasserstoffstrome reducirt. Der Versuch wurde doppelt ausgeführt und ist in einem Falle 0,0396, im anderen 0,0455 g metallisches Kupfer gefunden. Auch die öftere Wiederholung unter den mannigfaltigsten Veränderungen der Versuchsbedingungen, bezüglich der Mengen der Kaffeegerbsäure, Weinsäure, der Zuhilfenahme anderer Abspaltungsmittel des Zuckers, Änderung der Zeitdauer des Kochens u. s. w.

<sup>2)</sup> Die Analyse und Verfälschung der Nahrungsmittel. I. Theil. Berlin 1882. (Übersetzt von Carl Mirus.)

führten nicht zu übereinstimmenden Zahlen, ebenso wenig die entsprechenden folgenden Versuche, welche mit wässrigen Kaffee-extracten angestellt wurden. Hiernach war anzunehmen, dass entweder die Weinsäure eine glatte Abspaltung des Zuckers aus der Kaffeegeerbsäure nicht herbeizuführen vermag, oder dass der abgespaltene Zucker eine sehr leicht zersetzliche Zuckerart ist, welche durch das Alkali der Fehling'schen Lösung zerstört wird, bevor sie auf dieselbe zur Einwirkung kommen kann.

Letztere Ansicht scheint dadurch bestätigt zu werden, dass bei dem Versuch, die Abspaltung des Zuckers aus der Kaffeegeerbsäure durch Natronlauge zu bewirken, (150 cc wässriges Kaffeeextract = 1 g Substanz wurden mit 20 cc Natronlauge von 30° Bé. versetzt und 2 Stunden lang auf dem Wasserbade digerirt) — der abgespaltene Zucker vollkommen zersetzt ist und die Fehling'sche Lösung beim Kochen mit dem so behandelten Extract völlig unverändert blieb. Nachdem auf diese Weise klargestellt war, dass der Zucker der Kaffeegeerbsäure sich durch Kochen mit Fehling'scher Lösung nicht bestimmen lässt, versuchten wir nach dem Vorgange von Kunz-Krause<sup>3)</sup>, aus der Kaffeegeerbsäure die Kaffeesäure mittels Bromwasser als Brom-Kaffeesäure abzuspalten und zur Wägung zu bringen, um, wenn möglich, hierdurch zu einer Bestimmungsmethode der Kaffeegeerbsäure zu gelangen.

10 g Kaffee sind in einem Literkolben mit 500 cc Wasser übergossen und eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten haben wir bis zu 1 Liter verdünnt und die Flüssigkeit unter Anwendung einer Saugpumpe durch Asbest filtrirt.

100 cc = 1 g Kaffee wurden in einem Erlenmeyerkolben nach und nach mit Bromwasser versetzt und dabei kühl gestellt, bis der Geruch nach Brom nicht mehr verschwand. Das überschüssige Brom ist mittels Durchsaugen von Luft beseitigt und die abgeschiedene Bromkaffeesäure im Gooch'schen Tiegel abfiltrirt, bei 100° getrocknet und gewogen. Wir gelangten jedoch zu keinen übereinstimmenden Gewichtszahlen, auch nicht nachdem die Versuche in der mannigfaltigsten Weise geändert waren, und konnten wir somit nur feststellen, dass dieser Weg ebenso wenig zu einer quantitativen Bestimmung der Kaffeegeerbsäure geeignet ist als die Bestimmung des Zuckers mittels Fehling'scher Lösung.

<sup>3)</sup> Bulletin de la société vaudoise des sc. nat. Vol. 30. (Lausanne, impr. Corbaz & Co. 1894.)

## Studien über Tannin.

Von

L. Fajans.

(II. chem. Laborat. der Fabrik Flora zu Budapest.)

Die Bildung der Oxalsäure aus Zuckerarten, Kohlehydraten und Pflanzensäuren bei Behandlung derselben mit Salpetersäure ist bekannt, jedoch sind nähere Untersuchungen über Verlauf obiger Reaction bis jetzt nicht veröffentlicht worden. In vorliegender Mittheilung möchte ich über den quantitativen Verlauf der Oxalsäurebildung aus Tannin und Salpetersäure berichten und die Einwirkung anderer Oxydationsmittel auf Tannin kurz besprechen.

Mit Salpetersäure von 33° Bé. reagirte Tannin äusserst heftig unter starker Wärmeentwicklung. Überlässt man das Reaktionsgemisch an einem kühlen Orte der Ruhe, so erfolgt reichliche Abscheidung von Krystallen, welche an den bekannten Reactionen, Sublimation bei 150° u. s. w. als aus Oxalsäure bestehend erkannt werden.

Die Idee lag nun nahe, diesen Oxydationsvorgang analytisch zu verfolgen und bei constant verlaufender Oxydation eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Tannins auszuarbeiten. — Es ist mir nicht gelungen, die Bedingungen festzustellen, unter welchen die Oxydation des Tannins zu Oxalsäure quantitativ verlaufen könnte, allein ich glaube auf Grund meiner bisherigen Beobachtungen annehmen zu dürfen, dass eine quantitative Arbeitsweise existirt und durch weitere Versuche ermittelt werden wird.

Bei meinen Versuchen habe ich Tannin direct wie auch in Eisessiglösung mit Salpetersäure verschiedener Concentration behandelt und die Oxalsäure einerseits durch Überführung ihres Kalksalzes in Ca O gewichtsanalytisch, andererseits durch Titration mit Permanganat volumetrisch bestimmt.

Das Nähere ist aus den Tabellen ersichtlich:

Tabelle I. Salpetersäure von 25° Bé. bei 17,5°.

Tannin A; Oxalsäurebestimmung titrimetrisch.

Einwage	Oxydation	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ Proc.
0,3198 g	{ 10 cc $C_2H_4O_2$ }	51,48
	{ 15 - $HNO_3$ }	
0,4390		46,98
0,5120	15 - $HNO_3$	52,72
0,4457	"	52,90

Tabelle II. Salpetersäure von 33° Bé.

Tannin A; Oxalsäurebestimmung gewichtsanalytisch.

0,1301 g	5 cc $HNO_3$	51,71
	{ 5 - $HNO_3$ }	
0,1829	{ 5 $C_2H_4O_2$ }	50,56