

b) Mit 0.5779 g des Präparates 2b (Reinheitsgrad 94.2%) wurde die analoge Fermentspaltung durchgeführt. Die neutralisierte Lösung wurde mit 15 ccm neutralisierter Fermentlösung versetzt, auf 150 ccm mit Wasser aufgefüllt und 48 Stdn. aufbewahrt. Danach wurden 4.5 ccm $n/10$ -NaOH zur Neutralisation verbraucht. Da auf den Kontrollansatz 0.5 ccm entfallen, verbleiben 4.0 ccm.

Die Bestimmung des abgespaltenen Phosphors ergab:

Hauptversuch: 0.0708 g $Mg_2P_2O_7$. Kontrollversuch: 0.0101 g $Mg_2P_2O_7$.

Es verbleiben somit für die Spaltung des Substrats 0.0607 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. 0.0169 g P. Diese Menge entspr. 29.6 % des Gesamt-P-Gehaltes.

Bei der wie unter a vorgenommenen Berechnung ergibt sich, umgerechnet auf 100-proz. Reinheit, ein Aciditätszuwachs entspr. 3.1 Äquivalenten.

26. Karl Heinrich Slotta und Klaus Neisser: Zur Chemie des Kaffees, V. Mitteil.: Neuere analytische Erfahrungen.

[Aus d. Forschungsabteil. d. Kaffee-Instituts, S. Paulo, Instituto Butantan.]
(Eingegangen am 22. Dezember 1938.)

I Über die Zusammensetzung des Rohkaffees.

Die Zusammensetzung des Kaffees interessierte uns nicht nur vom chemischen und physiologischen Gesichtspunkt aus, sondern auch, um die Frage beantworten zu können, ob und wozu der riesige Kaffee-Überschuß Brasiliens von jährlich mehreren Millionen Sack möglicherweise technisch verwertbar wäre. Die chemische Zusammensetzung ist bis in die letzten Einzelheiten durchaus noch nicht bekannt¹⁾. Die durchschnittliche Summe der im Schrifttum angegebenen Werte kommt nur auf 87%. Überdies sind darin Werte für manche recht unscharf umrissene Stoffgruppen inbegriffen, die unbedingt noch einer genaueren Aufteilung bedürfen. Wir haben deshalb eine möglichst genaue und weitgehend unterteilte Gesamtanalyse eines brasilianischen Kaffees durchgeführt und stellen im folgenden unsere Werte den durchschnittlichen Werten des Schrifttums gegenüber.

Die meisten unserer Werte haben wir nach der Methode zur Analyse von Pflanzenmaterial von S. A. Waksmann und K. R. Stevens²⁾ gewonnen, die wir jedoch in manchen Punkten unseren Zwecken entsprechend abgeändert haben. Wir beschreiben die genauen Einzelheiten im Versuchsteil. Der Wassergehalt wurde durch Trocknen bei 100°, der Fettgehalt durch Extraktion mit Petroläther ermittelt. Die dann folgende Gruppe von Substanzen, mit Ausnahme des SiO_2 , bis zu den „weiteren wasserlöslichen Stoffen“, findet sich in dem Heißwasser-Extrakt (wir verzichteten gegenüber der Originalvorschrift auf eine Trennung in Kaltwasser- und Heißwasser-Extrakt). Durch Eindampfen findet man sein Gesamtgewicht und durch Veraschen den Betrag an wasserlöslicher Asche. Die Werte von Coffein, Trigonellin, reduzierendem Zucker, Chlorogensäure und Kaffeesäure sind in gesonderten Analysen nach

¹⁾ Handb. d. Lebensmittelchemie VI, S. 7.

²⁾ Ind. engin. Chem., Analyt. Edit. 2, 167 [1930]. Zitiert im Handb. der Pflanzenanalyse III, 1, 532.

den von uns kürzlich beschriebenen Methoden³⁾ ermittelt worden. Die Saccharose wurde sowohl durch Messung der optischen Drehung vor und nach der Inversion als auch durch Bestimmung des Reduktionsvermögens vor und nach der Inversion bestimmt. Dextrin haben wir nicht nachweisen können,

Tafel 1.

	Literatur ⁴⁾ %	Brasil-Kaffee %
Wasser	9—12	12.0
Fett	10—15	10.0
Asche	{ löslich unlöslich	3—5
		0.1
Coffein	0.9—2	1.0
Trigonellin ⁵⁾	0.4	1.0
reduz. Zucker	—	1.0
Saccharose	6—12	6.4
Dextrin	0.8	—
Chlorogensäure	5—7	5.7
Kaffeesäure	—	0.7
weitere wasserlös. Stoffe	—	6.0
alkohollös. Stoffe	—	2.5
Rohfaser	20—30	—
Pentosane	4—6	—
Hemicellulosen	—	20.2
Cellulose	—	11.2
Protein	10—15	12.9
Lignin	—	4.2
		98.1

ebensowenig Stärke. Die „weiteren wasserlöslichen Stoffe“, die in den Literaturangaben überhaupt noch nicht berücksichtigt worden sind, wurden als Differenz berechnet.

Die alkohollöslichen Stoffe, bisher ebenfalls noch nicht berücksichtigt, stellen ein schwach gelb gefärbtes, teilweise krystallisierendes Öl dar, das sehr intensiv riecht und wohl den größten Teil der Aromastoffe des Rohkaffees enthält. Die Bestimmung geschieht wegen der Flüchtigkeit der darin enthaltenen Substanzen besser aus der Differenz als direkt.

Die Hemicellulosen wurden durch 5-stdg. Hydrolyse des so erhaltenen Rückstandes mit 2-proz. Salzsäure gespalten und die entstandenen Zucker alsdann durch ihr Reduktionsvermögen bestimmt. In dieser Fraktion findet sich auch der größte Teil des leicht spaltbaren Proteins. Seine Bestimmung haben wir vom unextrahierten Rohkaffee ausgehend durchgeführt, indem wir den Stickstoff nach Kjeldahl bestimmten und die Werte für Trigonellin und Coffein in Abzug brachten.

Die Bestimmung der Cellulose wird mit dem Rückstand der Hemicellulosen-Bestimmung durchgeführt, indem man diesen energisch hydroly-

³⁾ K. H. Slotta u. K. Neisser, B. **71**, 1616, 1938 [1938].

⁴⁾ Handb. d. Lebensmittelchemie VI, S. 8.

⁵⁾ F. E. Nottbohm u. F. Mayer, Ztschr. Unters. Lebensmittel **61**, 202 [1931]; **63**, 47 [1932].

siert und die entstandenen Zucker in üblicher Weise bestimmt. Sämtliche in der Tafel aufgeführten Werte sind Mittelwerte aus mindestens 2 gut übereinstimmenden Bestimmungen. Unsere Werte stehen im allgemeinen mit den in der Literatur angegebenen in gutem Einklang. Durch Erfassung einiger weiterer Stoffe und Stoffgruppen ist es uns nun erstmalig gelungen, bei der Analyse der Kaffeebohne auf praktisch 100% zu kommen.

Das Öl des Kaffees, dessen Bedeutung als Träger der Aromastoffe und als Ursache für das Ranzigwerden des Kaffees beim Lagern⁶⁾ schon lange bekannt ist, haben wir etwas genauer untersucht. Seine wichtigsten Kennzahlen finden sich in Tafel 2.

Tafel 2.

	Literatur ⁷⁾ %	Unsere Best. %
Unverseifbares	2.0	12.1 (Mittel aus 8 Best.)
Glyceringehalt ⁸⁾	9.6	9.6
Verseifungszahl	175	166 („ „ „ „ „)
Jodzahl ⁹⁾	86.8	89.8 („ „ „ „ „)
Rhodanzahl ¹⁰⁾	—	77.2 („ „ „ „ „)

Hierbei fällt der hohe Gehalt an Unverseifbarem auf, der früheren Beobachtern anscheinend entgangen ist; wir haben über seine Menge und Zusammensetzung schon an anderer Stelle¹⁰⁾ berichtet. Es wurde gefunden, daß das darin enthaltende Phytosterin γ -Sitosterin ist, und daß außerdem darin noch eine Reihe von bisher unbekannten Substanzen enthalten sind, die in krystallisiertem Zustand erhalten werden konnten. Wir konnten ferner zeigen, daß das „Kahweol“ von R. O. Bengis und R. J. Anderson¹¹⁾ keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch eben jener noch unbekannten Substanzen darstellt.

Der hohe Gehalt an Unverseifbarem macht es unmöglich, aus den Kennzahlen des Fettes seine chemische Zusammensetzung nach dem Vorgehen von H. P. Kaufmann¹²⁾ zu ermitteln. Wir geben daher die Zahlen an, ohne in dieser Richtung bestimmte Schlüsse ziehen zu wollen.

2) Analytische Untersuchungen an Kaffeetränken.

Die chemische Zusammensetzung der Kaffeebohne im rohen und gerösteten Zustande bis in die letzten Einzelheiten kennenzulernen, erscheint als eine überaus schwierige Aufgabe. Leichter dürfte es sein, die Bestandteile des

⁶⁾ R. O. Bengis, Ind. engin. Chem. **28**, 290 [1936]; G. Rude, „Zur Ranzidität des Kaffees“, Dissertat. Danzig 1933, u. a.

⁷⁾ Handb. d. Lebensmittelchemie VI, S. 9.

⁸⁾ Benedikt u. Zsigmondy, Chemiker-Ztg. **9**, 975 [1885].

⁹⁾ H. P. Kaufmann, „Studien auf dem Fettgebiet“, 1935, Verlag Chemie, Berlin, S. 23 u. 73.

¹⁰⁾ Mem. Instituto Butantan **11**, 71 [1937]; B. **71**, 1991, 2342 [1938].

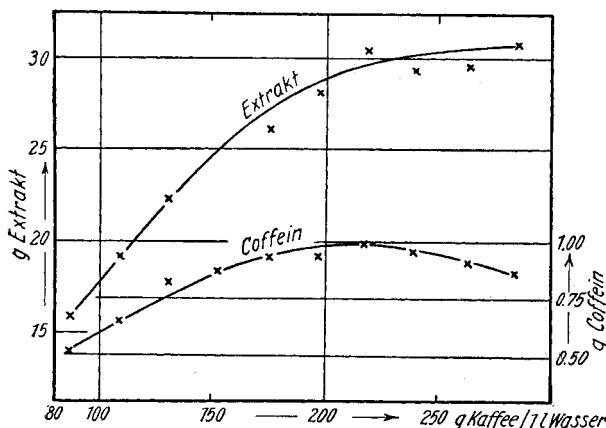
¹¹⁾ Journ. biol. Chem. **47**, 99 [1932].

¹²⁾ H. P. Kaufmann u. J. Baltes, B. **70**, 2545 [1937].

Kaffeetränkes zu erforschen — zugleich ein Problem, das auch vom physiologischen Standpunkt aus wesentlich größeres Interesse hat. Wir haben deshalb begonnen, Untersuchungen über die quantitative Zusammensetzung von Kaffeetränken verschiedener Konzentration anzustellen.

Wir müssen vorausschicken, daß die Konzentrationen, in denen wir die Getränke für unsere Untersuchungen herstellten, den brasilianischen Verhältnissen angepaßt, also viel stärker als in Europa sind. In Europa versteht man unter einem starken Kaffeetrränk ein aus 80—120 g Bohnen und 1 l Wasser bereitetes. In Brasilien wird der gewöhnliche Kaffee aus 130—200 g Bohnen pro l hergestellt, aber meistens ein dem deutschen Mokka entsprechendes Getränk aus 220—260 g Bohnen pro l Wasser getrunken. Der von uns untersuchte Konzentrationsbereich erstreckt sich daher von etwa 85 g bis zu 280 g Bohnen pro l Wasser. Die Zubereitung der Getränke geschah so, daß der feingemahlene Kaffee in das kochende Wasser eingerührt, etwa 1 Min. gekocht und dann durch ein Leinwandsäckchen filtriert wurde.

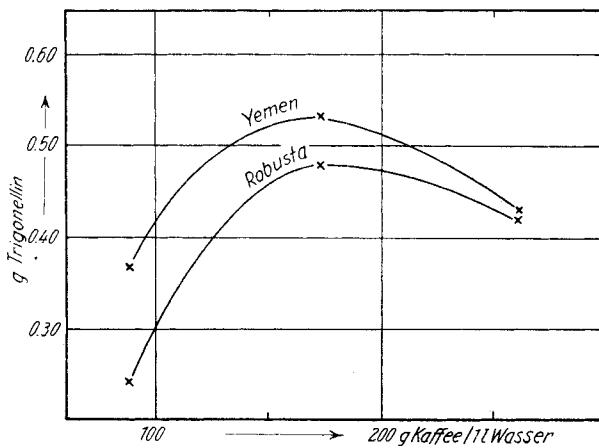
Es ist klar, daß bei dieser Art der Zubereitung ein Teil der Flüssigkeit und damit ein Teil der Extraktstoffe in dem feuchten Kaffeesatz auf dem Filter zurückgehalten wird. Der zurückgehaltene Teil ist um so größer, je mehr Kaffeepulver auf dieselbe Menge Wasser zur Anwendung kam. Wenn damit zwar wohl das erhaltene Getränk stärker wird, so ist seine Gesamtmenge geringer als bei einer kleineren Konzentration. Untersucht man nun den Gehalt an Extraktstoffen in dem gesamten erhaltenen Volumen Getränk, so wirken 2 Faktoren gegeneinander: die Zunahme der Konzentration einerseits und die Abnahme des Gesamtvolumens andererseits. Die Konzentration des Getränkes an Extraktstoffen (Trockengehalt) nimmt proportional mit der



Abbild. 1.

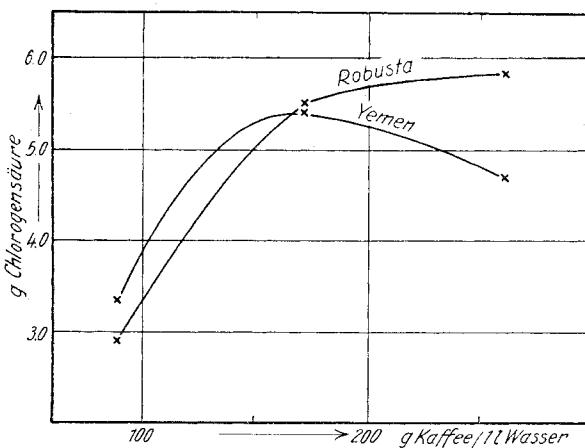
angewandten Menge Kaffee (bei gleichem Volumen Wasser) zu; die Menge des erhaltenen Getränkes nimmt proportional damit ab. Die Gesamtmenge an Extraktstoffen im Getränk nun, d. h. die Resultante dieser beiden Faktoren, steigt zunächst an, durchläuft dann ein Maximum, um schließlich sogar etwas abzusinken.

Was den Coffeingehalt angeht, so ist diese Kurve noch ausgeprägter. Der prozentuale Gehalt im Getränk steigt nämlich nur im Anfang gleichmäßig mit der angewandten Menge, erreicht jedoch bei den größeren Mengen (220 g Pulver auf 1 l Wasser) ein Maximum, um dann bei noch so hohen Konzentra-



Abbild. 2.

tionen konstant zu bleiben. Betrachtet man nun die Gesamtmenge Coffein im erhaltenen Getränk, so findet man ein ganz stark ausgeprägtes Maximum (s. Abbild. 1), hinter dem die Coffeinmenge schnell absinkt.



Abbild. 3.

Prinzipiell das gleiche Verhalten zeigen Trigonellin (Abbildung 2) und Chlorogensäure (Abbildung 3). Uns interessierte nun die Frage, ob der ursprüngliche Gehalt des verwendeten Röstkaffees auf die Lage und Höhe dieses

Maximums einen Einfluß hat. Wir untersuchten deshalb 2 Kaffeesorten, von denen die eine (Yemen) viel Trigonellin und wenig Chlorogensäure, die andere (Robusta) wenig Trigonellin und viel Chlorogensäure enthält. Der erwartete Einfluß ist auch tatsächlich vorhanden: ein Getränk aus Yemen-Kaffee (wenig Chlorogensäure) enthält weniger Chlorogensäure als ein entsprechendes Getränk aus Robusta-Kaffee, und umgekehrt im Falle des Trigonellins.

Diese analytischen Untersuchungen gestatten, vorherzusagen, wieviel Extraktstoffe, Coffein, Trigonellin und Chlorogensäure ein Kaffegetränk enthalten wird, wenn man nur ein für allemal diese Gehalte im Ausgangskaffee festgestellt hat, wenn man ferner die Konzentration kennt, und wenn es auf die angegebene Weise zubereitet worden ist. Das ist notwendig, wenn man physiologische Reihenversuche mit Kaffegetränken anzustellen hat.

Beschreibung der Versuche.

1) Gesamtanalyse eines brasilianischen Rohkaffees.

Der zur Anwendung gelangte Santos-Kaffee enthielt 12.0 % Feuchtigkeit. Eine größere Menge wurde mit Petroläther extrahiert, der Extrakt betrug 10.0 %. Zu jeder Analyse wurden 3.90 g dieses getrockneten und entfetteten Kaffees eingewogen (= 5.00 g Ausgangskaffee), in kleine Leinwandsäckchen gegeben und in der zur Bestimmung der Chlorogensäure üblichen Weise³) erschöpfend mit heißem Wasser extrahiert. Die so erhaltene Lösung wurde auf 250 ccm mit Wasser aufgefüllt.

50 ccm dieser Lösung ergaben 0.205 g Trockenrückstand (Kontrolle 0.204 g), der sich als sehr hygroskopisch erwies.

Beim Veraschen in der Quarzschale hinterblieb eine nicht hygroskopische, weiße Asche, die 32.1 mg (Kontrolle 31.8 mg) wog. Wasserlösliche Asche also: 3.2 %.

Das Säckchen mit dem Rückstand des Kaffees wurde getrocknet und dann mit 150 ccm 95-proz. Alkohol 2 Stdn. ausgekocht. Nach vorsichtigem Abdampfen und Trocknen hinterließ der alkoholische Extrakt 0.135 g Rückstand = 2.7 %. Kontrolle 0.115 g = 2.3 %.

Nun wurde das Material gut getrocknet, quantitativ aus dem Säckchen entfernt und mit 150 ccm 2-proz. Salzsäure 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde in einen 250-ccm-Meßkolben filtriert, der Rückstand gut ausgewaschen und der Kolben zur Marke aufgefüllt. In 10 ccm dieser Lösung wurden die reduzierenden Zucker nach Bertrand bestimmt. Ergebnis 22.4% (22.4%), entspr. 20.2% Hemicellulosen (20.2%).

Der Rückstand der Salzsäure-Extraktion wurde getrocknet und möglichst quantitativ zur Wägung gebracht. Er wog 1.11 g. Die Kontrolle wog 0.97 g; der Unterschied erklärt sich daraus, daß in dem einen Falle bei der Salzsäure-Hydrolyse weniger Protein abgebaut worden ist als in dem anderen Falle. Diese Rückstände wurden in je 2 gleiche Teile geteilt (jeder Teil entspr. 2.5 g Ausgangskaffee) und alle 4 Teile folgendermaßen behandelt: man ließ sie mit 10 ccm 80-proz. Schwefelsäure 2½ Stdn. stehen, setzte dann 150 ccm Wasser zu und kochte 5 Stdn. am Rückflußkühlner. Die erkalteten Lösungen wurden in Meßkolben filtriert und die Rückstände gründlich ausgewaschen.

Sie wogen: 0.12 und 0.15 g, in der Kontrolle 0.09 und 0.10 g. In den Lösungen wurden die reduzierenden Zucker nach Bertrand bestimmt. Es wurden gefunden: 13.3, 12.0, 12.2 und 12.1% reduzierende Zucker, entspr. 12.0, 10.8, 10.9 und 11.0% Cellulose. Mittel 11.2%.

In 2 der so erhaltenen 4 Rückstände wurde die Asche bestimmt. Sie betrug 3.2 und 2.5 mg, entspr. 0.13 und 0.10%.

In den beiden anderen Rückständen wurde nach vollständiger Trocknung der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt und durch Multiplikation mit 6.25 auf Protein umgerechnet. Man fand so 10.3 und 10.0 mg Protein, entspr. 0.41 und 0.40%.

Vom durchschnittlichen Gewicht der Rückstände wurde nun das Gewicht des Proteins und der Asche abgezogen und die Differenz als Lignin angesehen. Sie betrug 4.9 bzw. 3.5%.

Bestimmung des Proteins: Im Rohkaffee, der 11.3% Feuchtigkeit enthielt, wurde der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Er betrug 2.17%, entspr. 2.45% im Trockenkaffee. Hiervon muß man die Stickstoffwerte für 1.0% Coffein (0.29%) und für 1.0% Trigonellin (0.10%) abziehen; der Protein-Stickstoff beträgt also 2.06%. Dies, mit 6.25 multipliziert, ergibt 12.9% Protein.

Bestimmung der Saccharose: Eine 2.00 g Rohkaffee entsprechende Menge entfetteten Kaffees wurde mit Wasser erschöpfend extrahiert, der Extrakt mit Bleiacetat gefällt, die Fällung filtriert, gründlich ausgewaschen und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit. Die Lösung wurde nach dem Einengen in einen 50-ccm-Meßkolben filtriert.

a) **Bestimmung aus der Drehung:** Die Lösung drehte im 2-dm-Röhr $+0.320^\circ$. Zu 20 ccm dieser Lösung wurden 4 ccm konz. Salzsäure zugefügt und auf 25 ccm aufgefüllt (Verdünnung gegenüber der Originallösung 4:5). Die Drehung war nach 2 Stdn. konstant und betrug -0.090° . Dies entspricht einer Drehung der Originallösung von -0.108° . Die durch die Inversion hervorgerufene Differenz beträgt also -0.428° . Die spezifische Differenz der Inversion beträgt -85.7° . Folglich ist

$$-85.7 = \frac{-0.428 \times 100}{2 \times c} \quad \text{und } c = \frac{42.8}{171.4} = 0.250$$

In 50 ccm Lösung (= 2.0 g Kaffee) sind also 125 mg Saccharose enthalten, entspr. 6.25%.

b) **Bestimmung aus dem Reduktionsvermögen:** In 10 ccm der Originallösung wurden nach Bertrand die reduzierenden Zucker bestimmt. Sie betrugen 0.35%. Nun wurde wie oben invertiert und das Reduktionsvermögen anschließend bestimmt. Aus der Differenz gegenüber dem Ausgangswert ergaben sich 6.50% Saccharose.

2) Analyse von Getränken.

Die Getränke wurden stets mit der gleichen Menge Wasser (230 ccm) und wechselnden Mengen Kaffeepulver in der oben beschriebenen Weise bereitet. In der Tafel sind die Werte auf 1000 ccm Wasser umgerechnet.

Tafel 3.

	Getränk bereitet mit									
	87	109	130	152	174	195	217	239	261	283 g
Erhaltenes Volumen [ccm]	730	710	675	630	610	585	550	490	450	440
% Extrakt .	2.16	2.67	3.29	3.95	4.24	4.77	5.51	5.97	6.58	6.97
g Gesamt-Extrakt ...	15.8	19.0	22.2	24.9	25.9	27.9	30.3	29.2	29.6	30.7
% Coffein ...	0.070	0.090	0.120	0.136	0.151	0.158	0.179	0.193	0.186	0.195
g Gesamt-Coffein	0.51	0.64	0.81	0.86	0.92	0.93	0.98	0.95	0.89	0.86

Tafel 4.

	Getränk bereitet mit					
	Robusta-Kaffee			Yemen-Kaffee		
	87	174	261	87	174	261 g
% Trigonellin	0.033	0.079	0.094	0.050	0.088	0.095
g Gesamt-Trigonellin	0.241	0.482	0.423	0.365	0.537	0.428
% Chlorogensäure	0.40	0.90	1.29	0.46	0.89	1.03
g Gesamt-Chlorogensäure ...	2.92	5.49	5.80	3.36	5.43	4.64

27. Karl Heinrich Slotta und Klaus Neisser: Zur Chemie des Kaffees, VI. Mitteil.: Über den Gehalt des Roh- und Röstkaffees an Trigonellin und Chlorogensäure.

[Aus d. Forschungsabteil. d. Kaffee-Instituts, S. Paulo, Instituto Butantan.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1938.)

Wir berichteten kürzlich über neue Methoden zur Bestimmung von Chlorogensäure¹⁾ und Trigonellin²⁾, die wir besonders zu dem Zweck ausgearbeitet hatten, um Reihenuntersuchungen durchzuführen. Wir verfolgten damit verschiedene Ziele: 1) war es nötig, alle früheren Angaben über den Gehalt des Kaffees an Chlorogensäure und Trigonellin gründlich nachzuprüfen; 2) war die Frage zu entscheiden, wie sich diese beiden Substanzen bei der Röstung des Kaffees verhalten; 3) schließlich hofften wir, vielleicht Beziehungen zwischen dem Gehalt an diesen beiden Substanzen und dem Geschmack des Kaffees zu finden.

Wir haben deshalb 14 verschiedene Kaffeesorten aus allen Teilen der Welt auf ihren Gehalt an Trigonellin und Chlorogensäure untersucht. Die in Tafel 1 zusammengestellten Werte, denen wir auch noch die nach der Methode von J. Großfeld und G. Steinhoff³⁾ ermittelten Werte für Coffein beifügen, sind auf Trockenkaffee bezogene Mittelwerte aus mindestens 2 gut

¹⁾ K. H. Slotta u. Kl. Neisser, B. **71**, 1616 [1938].

²⁾ K. H. Slotta u. Kl. Neisser, B. **71**, 1987 [1938].

³⁾ Ztschr. Unters. Lebensmittel **61**, 38 [1931].