

Über die Analyse und Zusammensetzung von Rohkaffee verschiedener Provenienzen

Autor(en): **Hadorn, H. / Suter, H.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **47 (1956)**

Heft 1

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983951>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Über die Analyse und Zusammensetzung von Rohkaffee verschiedener Provenienzen

Von *H. Hadorn* und *H. Suter*
(Aus dem Laboratorium VSK, Basel)

Einleitung

Die Analyse von Rohkaffee bietet ziemliche Schwierigkeiten, und die chemische Zusammensetzung ist noch nicht in allen Einzelheiten bekannt. Auch findet man darüber in der Literatur ziemlich widersprechende Angaben. Im Handbuch der Lebensmittelchemie ¹⁾ werden die wichtigsten Arbeiten kurz gestreift, doch erhält man keine vollständig abgerundete Übersicht. Es werden wohl Analysenwerte über verschiedene in der Kaffeebohne vorkommende Verbindungen mitgeteilt, es fehlt aber eine Bilanz der Hauptbestandteile des Rohkaffees. Als erste haben *Slotta* und *Neisser* ²⁾ versucht, eine möglichst vollständige Analyse durchzuführen. Sie gaben die Bilanz eines Brasil-Kaffees bekannt und fanden als Summe aller bestimmbarer Bestandteile 98,1 %.

Wir haben in der vorliegenden Arbeit 4 verschiedene Rohkaffeesorten untersucht, wobei wir uns im allgemeinen an den von *Slotta* und *Neisser* angegebenen Analysengang hielten und möglichst viele Einzelbestandteile bestimmten.

Im ersten Abschnitt sollen die Analysemethoden, bei welchen sich zum Teil Schwierigkeiten ergaben, kurz besprochen werden. Es folgen dann die Analysenergebnisse der vier untersuchten Kaffeesorten des Handels, welche diskutiert und mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen werden.

Zum Schluss wird die Bilanz der Hauptbestandteile der Kaffeebohne aufgestellt. Es zeigte sich, dass die von *Slotta* und *Neisser* angegebene Bilanz einige systematische Fehler aufweist und dass die Zusammensetzung des Rohkaffees auch heute noch nicht als vollständig bekannt gelten darf. Die Summe der bestimmbaren wasserlöslichen Stoffe, wie Alkaloide, Zucker, Chlorogensäure, lösliche Proteine und Mineralstoffe ergibt bei weitem nicht den gleichen Wert, wie er für das wässrige Extrakt ermittelt wurde. Unter den wasserlöslichen Stoffen befinden sich, auf den Rohkaffee bezogen, rund 10 % noch nicht identifizierte oder quantitativ bestimmbare Verbindungen. Die unlöslichen Zellbestandteile dagegen, welche ein kompliziertes Gemisch hochmolekularer Stoffe darstellen, lassen sich in einige Gruppen aufteilen, deren Bilanz dann recht gut stimmt. Durch Hydrolyse mit verschiedenen starken Mineralsäuren können Hemicellulosen und Cellulose getrennt und mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden. Daneben sind im unlöslichen Anteil noch Lignin, Proteine und Mineralstoffe enthalten.

Besprechung der einzelnen Untersuchungsmethoden

Die Analyse des Rohkaffees erfolgte im Prinzip nach analogen Methoden, wie sie *Slotta* und *Neisser* angewendet haben.

Vorbereitung des Untersuchungsmaterials

Rohe Kaffeebohnen sind ausserordentlich zäh und lassen sich nur sehr mühsam zerkleinern. Um ein gutes Durchschnittsmuster zu erhalten, haben wir ca. 150 g Kaffeebohnen ohne Vorbehandlung in einer Kugelmühle (mit fallenden Kugeln) während mehrerer Stunden gemahlen und durch Sieb IVa abgeseibt *).
Wasser (Feuchtigkeit)

Die Proben wurden in Wägegläsern abgewogen und bei 103—105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Gesamtprotein

0,6—0,8 g Rohkaffee haben wir mit Schwefelsäure und einem Katalysatorgemisch ³⁾, bestehend aus Kaliumsulfat, Quecksilberoxyd und Selen, nach *Kjeldahl* aufgeschlossen. Am so gefundenen Proteingehalt (N x 6,25) sind die entsprechenden Korrekturen für Koffein und Trigonellin anzubringen.

Man subtrahiert für jedes Prozent Koffein 1,80 % Protein (N x 6,25) und für jedes Prozent Trigonellin 0,64 % Protein (N x 6,25).

Gesamtlipide

Slotta und *Neisser* ²⁾ haben den gemahlten Rohkaffee zuerst mit Petroläther entfettet, dann mit Wasser erschöpfend extrahiert und anschliessend noch mit Alkohol extrahiert. Der Alkoholextrakt ergab 2,4 % eines gelb gefärbten Öles.

Zur Bestimmung der Gesamtlipide arbeiteten wir nach der Methode, welche wir für die Untersuchung von Mahlprodukten und Teigwaren ⁴⁾ ausgearbeitet hatten.

5—10 g Rohkaffee wurden in ein Faltenfilter gebracht, das Filter in ein Kölbchen gestellt, mit Alkohol-Benzol 1 : 1 übergossen und während einer Stunde am Rückflusskühler gekocht. Anschliessend wurde das Faltenfilter in den oberen Teil der früher ⁵⁾ beschriebenen einfachen Extraktionsapparatur gebracht und noch während 2—3 Stunden heiss mit Alkohol-Benzol extrahiert. Das Filter mit dem extrahierten Rohkaffee wurde getrocknet und aufbewahrt für die weitere Extraktion mit Wasser und die Bestimmung der unlöslichen Stoffe.

Das Kölbchen mit dem Alkohol-Benzol-Extrakt enthält die Gesamtlipide, welche durch beträchtliche Mengen Zucker und organische Säuren verunreinigt

*) Das Mahlen des Rohkaffees geht nach *Slotta* und *Neisser* viel rascher und leichter wenn man die rohen Kaffeebohnen vorher bei 100° trocknet.

sind. Das Lösungsmittelgemisch wurde auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rückstand kurze Zeit im Trockenschrank getrocknet. Zur Reinigung wurde er gut mit Äther verrieben, der Äther durch ein Allihn-Röhrchen filtriert und das Kölbchen mehrmals mit Äther nachgewaschen. Gelegentlich liess sich diese Reinigung nicht gut durchführen, weil das Filter verstopft wurde. In diesen Fällen wurde die Mischung mit Kochsalzlösung aufgenommen, in einen Scheidetrichter übergeführt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die filtrierten Ätherauszüge wurden in einem gewogenen Kölbchen gesammelt, der Äther abdestilliert, der Rückstand (Gesamtlipoide) bei 105° getrocknet und gewogen. Der von *Slotta* und *Neisser* gesondert bestimmte Alkoholextrakt befindet sich nach unserer Arbeitsweise ebenfalls bei den Gesamtlipoiden.

Unverseifbares

Die Gesamtlipoide wurden mit 10 ml 0,5n-alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler verseift und das Unverseifbare nach der Äthermethode⁶⁾ isoliert, wobei von allen Reagenzien je $\frac{1}{5}$ der angegebenen Mengen verwendet wurde.

Zucker

Der im Rohkaffee enthaltene Zucker besteht aus Saccharose, was wir durch eine papierchromatographische Prüfung nach der Methode von *Täufel* und *Reiss*⁷⁾ bestätigt haben. Um zu verhüten, dass bei der Extraktion mit warmem Wasser ein Teil der Saccharose durch eventuell im Rohkaffee enthaltene Fermente invertiert wird, haben wir zur Inaktivierung derselben Quecksilberchlorid zugesetzt. Im übrigen arbeiteten wir genau nach der Methode, wie sie seinerzeit für die Zuckerbestimmung in Weizenkeimen⁸⁾ beschrieben worden ist, und bestimmten den Zucker vor und nach Inversion. Direkt reduzierende Zucker wurden auf diese Weise nur in geringen Mengen gefunden (0,2—0,4 ‰), während *Slotta* und *Neisser* ohne die erwähnte Vorsichtsmassnahme in einem Brasil-Kaffee 1,0 ‰ reduzierende Zucker fanden. Der Saccharosegehalt schwankt zwischen 5,3 und 8 ‰.

Wasserlösliche Stoffe und unlösliche Bestandteile

Das Filter mit dem getrockneten Rückstand nach der Alkohol-Benzol-Extraktion wurde in den bereits erwähnten Extraktionsapparat⁵⁾ gebracht und mit heissem Wasser extrahiert. Vorerst wurde es während 30 Minuten unten im Kölbchen mit Wasser gekocht und anschliessend im oberen Teil während ca. 4 Stunden erschöpfend extrahiert. Zum Schutze des Filters, welches in kochendem Wasser leicht reisst, wird dasselbe zweckmässig in ein zweites Faltenfilter gestellt. Die wässrige Extraktlösung, welche zum Schäumen neigt, wird mit einigen Tropfen verdünnter Antischaum-Emulsion^{*)} versetzt. Um das Schäumen

*) Silicon-Antischaum-Emulsion SE, Wacker-Chemie GmbH, München 22, Prinzregentenstrasse 22.

zu umgehen, kann man auch gelegentlich die Extraktlösung, welche nicht weiter gebraucht wird, entfernen und durch frisches Wasser ersetzen. Nach beendeter Extraktion, wenn aus dem Filter eine farblose Flüssigkeit abtropft, welche keine Chlorogensäure mehr enthält (Farbreaktion auf Chlorogensäure siehe unter dieser Bestimmung), wird die Extraktion unterbrochen. Man lässt das Faltenfilter über Nacht an der Luft trocknen, bringt es dann samt Rückstand in ein Wägegglas und trocknet bei 105° bis zur Gewichtskonstanz. Der Rückstand im Filter stellt die in organischen Lösungsmitteln und in Wasser unlöslichen Bestandteile, zur Hauptsache Zellwände, dar. Der Rückstand wird später für die Bestimmung der Hemicellulose und Cellulose verwendet.

Das wässerige Extrakt nach erschöpfender Extraktion berechnet man aus der Differenz. Man addiert den Wassergehalt, die Gesamtlipoide und die unlöslichen Bestandteile. Die Differenz bis 100 ergibt die Prozente an wasserlöslichen Bestandteilen.

Wässeriges Extrakt nach Pritzker und Jungkunz ⁹⁾

10 g des gemahlene Kaffees wurden mit 200 ml Wasser übergossen und vorschriftsgemäss während 5 Minuten gekocht, dann abgekühlt, das verdampfte Wasser ersetzt und die Lösung durch ein trockenes Faltenfilter filtriert.

a) *pyknometrisch*: Im Filtrat wurde die Dichte bestimmt und der Extraktgehalt aus der Tabelle 9 des Lebensmittelbuches entnommen.

b) *gravimetrisch*: 50 ml Filtrat wurden in eine Platinschale abpipettiert, auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, während 2 Stunden bei 105° getrocknet und der Rückstand gewogen. Das nach der Methode *Pritzker* und *Jungkunz* erhaltene wässerige Extrakt ist um rund 2 % niedriger als das wässerige Extrakt, welches man in der entfetteten Kaffeemassee nach erschöpfender Extraktion mit heissem Wasser findet. Durch das 5 Minuten lange Kochen mit Wasser, wie es *Pritzker* und *Jungkunz* vorschreiben, werden offenbar aus dem Rohkaffee nicht alle wasserlöslichen Stoffe herausgelöst wie bei der sehr zeitraubenden erschöpfenden Extraktion im Extraktionsapparat.

Wasserlösliche Mineralstoffe

Der nach der gravimetrischen Methode erhaltene Rückstand wurde in der Platinschale verascht und die Menge der wasserlöslichen Mineralstoffe ermittelt.

Wasserlösliche Proteine

25 ml des wässerigen Extraktes (= 1,25 g Rohkaffee) wurden nach *Kjeldahl* mineralisiert und der Stickstoffgehalt bestimmt. Vom Proteingehalt sind entsprechende Korrekturen für Koffein und Trigonellin anzubringen, da diese ebenfalls wasserlöslich sind. (vgl. Gesamtprotein).

Säuregrad des wässerigen Extraktes

50 ml des wässerigen Extraktes (= 2,5 g Rohkaffee) wurden mit 0,1n-Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator titriert.

Hemicellulose

Die Bestimmung der sog. Hemicellulose erfolgte in Anlehnung an die Versuche von *Slotta* und *Neisser*. Der Rückstand mit den unlöslichen Stoffen wurde quantitativ aus dem Faltenfilter entfernt und in einem Kölbchen mit 50 ml 2 %iger Salzsäure während 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dabei gehen die leicht hydrolysierbaren Anteile, welche als Hemicellulosen bezeichnet werden, in Lösung und werden zu Hexosen, Pentosen oder deren Derivaten abgebaut. Die Flüssigkeit wurde durch ein glattes Filter filtriert, gut ausgewaschen und das Filtrat für die Zuckerbestimmung verwendet, während das Filter mit dem Unlöslichen für die Cellulosebestimmung beiseite gestellt wurde.

Das Filtrat wurde in einem 200 ml-Messkolben mit 4n-Natronlauge neutralisiert (Bromthymolblau als Indikator), dann mit je 2 ml Carrez-Lösung I und II geklärt, zur Marke aufgefüllt und filtriert. In je 5 ml Filtrat ($\frac{1}{40}$ der Einwaage) wurde die Zuckerbestimmung titrimetrisch nach *Hadorn* und *von Fellenberg*¹⁰ ausgeführt. Das Reduktionsvermögen wurde als Glucose berechnet und diese in Hemicellulose umgerechnet.

$$\text{Hemicellulose} = 0,9 \cdot \text{Glucose}$$

Die Methode ist empirisch, ebenso die Berechnung. Neben Glucose entstehen in geringen Mengen noch verschiedene andere reduzierende Zuckerarten.

Cellulose

Der nach der Salzsäurehydrolyse erhaltene unlösliche Rückstand wurde mit Hilfe der Spritzflasche quantitativ vom Faltenfilter in eine gewogene Platinschale gespült, das Wasser auf dem Wasserbad verdampft, der Rückstand getrocknet und gewogen. Zur Bestimmung der Cellulose wird er nach *Slotta* und *Neisser* mit 80 %iger Schwefelsäure behandelt, anschliessend verdünnt und am Rückflusskühler gekocht. Übergiesst man den Rückstand vorschriftsgemäss direkt mit 80 %iger Schwefelsäure, so entstehen Knollen, welche nicht mehr in Lösung zu bringen sind. Wir befeuchteten daher den Rückstand in der Platinschale zunächst mit 0,8 ml Wasser und gaben aus einer Pipette tropfenweise unter ständigem Umrühren und Kühlung der Schale 2,18 ml 96 %ige Schwefelsäure zu. Dabei verquoll der Rückstand und blieb vorschriftsgemäss während 2 $\frac{1}{2}$ Stunden mit dieser nun 80 %igen Schwefelsäure bedeckt stehen. Anschliessend wurde mit 50 ml Wasser verdünnt und während 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Cellulose wird dabei zu Glucose abgebaut. Die Lösung wurde wiederum durch ein glattes Filter filtriert, das Unlösliche säurefrei ausgewaschen, vom Filter in eine Platinschale gespült, dann getrocknet und gewogen.

Das Filtrat neutralisierten wir in einem 200 ml-Messkolben, klärten mit je 2 ml Carrez-Lösung I und II, füllten zur Marke auf und filtrierten. Je 10 ml Filtrat ($\frac{1}{20}$ der Einwaage) dienen für die Glucosebestimmung nach der Methode *Hadorn und von Fellenberg*.

$$\text{Cellulose} = 0,9 \cdot \text{Glucose}$$

Lignin

Slotta und Neisser bestimmen im unlöslichen Rückstand, welcher nach dem Schwefelsäureaufschluss zurückbleibt, den Protein- und Aschengehalt. Den Rest bezeichnen sie als Lignin. Wir haben etwas schwankende und viel niedrigere Werte für den in Schwefelsäure unlöslichen Rückstand gefunden, so dass wir auf eine weitere Differenzierung verzichtet haben.

Rohfaser

Die ligninfreie Rohfaser nach *Bellucci* bestimmten wir nach der Vorschrift des Lebensmittelbuches mit der von *Eschmann und Potterat*¹¹⁾ angebrachten Modifikation, wobei durch ein glattes Papierfilter filtriert und die ausgewaschene Rohfaser in einer Platinschale getrocknet und gewogen wird. Die nach *Bellucci* gefundenen Rohfasergehalte stimmen grössenordnungsmässig ungefähr mit den nach *Slotta und Neisser* gefundenen Werten für Cellulose überein.

Mineralstoffe

3—5 g Rohkaffee wurden ohne Zusatz in einer Platinschale bei möglichst niedriger Temperatur (schwache Rotglut) verascht, die Asche in üblicher Weise ausgelaugt und hierauf die schwer verbrennbare Kohle bei höherer Temperatur vollständig verbrannt.

Koffein

a) *Perforationsmethode*: Das Koffein bestimmten wir nach einer eigenen, früher¹²⁾ beschriebenen Perforationsmethode, welche seinerzeit bei einem Rohkaffee richtige, bei Röstkaffee dagegen etwas zu niedrige Werte lieferte. 10 g fein gemahlener Rohkaffee wurden während 5—10 Minuten mit 200 ml Wasser gekocht, wie bei der Bestimmung des wässerigen Extraktes beschrieben, abgekühlt, das verdampfte Wasser ersetzt und filtriert. 100 ml Filtrat wurden stark ammoniakalisch gemacht (10 ml konz. Ammoniak) und in einem etwas vergrösserten Modell des Perforators nach *Pritzker und Jungkunz*¹³⁾ mit Chloroform während 2—3 Stunden perforiert. Dabei entstanden gelegentlich starke, sehr lästige Emulsionen, welche weder durch Zusatz von Antischaummittel oder Carrez-Lösung beseitigt werden können, so dass die Methode unangenehm und nicht empfehlenswert ist.

Das durch Perforation isolierte Rohkoffein wurde anschliessend, wie beschrieben, chromatographisch gereinigt und als Reinkoffein gewogen.

b) *Methode Lendrich und Nottbohm*: Die Koffein-Bestimmung wurde ebenfalls nach der bewährten Methode von *Lendrich und Nottbohm*¹⁴⁾ durchgeführt, und zwar in der von *Grossfeld und Steinhoff*¹⁵⁾ verbesserten Ausführung, wie sie im Handbuch der Lebensmittelchemie (Bd. VI S. 40) beschrieben ist.

10 g des fein gemahlten Rohkaffees wurden zunächst mit 5 ml Ammoniak (10 %ig) versetzt und stehen gelassen, um das gebundene Koffein abzuspalten. Anschliessend haben wir mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Die Reinigung des fetthaltigen Chloroformrückstandes erfolgte mit Kaliumpermanganat, worauf das Koffein aus der geklärten, wässrigen Lösung durch Perforation mit Chloroform annähernd rein erhalten wurde. Das Reinkoffein wurde auf Grund einer Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl* berechnet.

Die Resultate stimmen gut mit den nach unserer Perforationsmethode gefundenen Werten überein.

Chlorogensäure und Trigonellin

Da die Verfahren zur Bestimmung dieser Verbindungen weniger bekannt sind, soll an dieser Stelle die Literatur besprochen und die angewendete Arbeitsmethodik im Detail angegeben werden.

Chlorogensäure, die 1903 von *Griebel*¹⁶⁾ isoliert wurde, ist ein Depsid der Kaffeesäure mit der Chinasäure. Sie kommt in den Kaffeebohnen nicht in freiem Zustande, sondern als Kaliumchlorogenat sowie als chlorogensaures Kaliumkoffein vor. Grundlage der üblichen Bestimmungsmethode ist die Fällbarkeit der Chlorogensäure mit Bleiessig bzw. Bleiacetat.

*Bell*¹⁷⁾ nimmt den Abdampfrückstand einer alkoholischen Extraktlösung in Wasser auf und fällt mit basischem Bleiacetat. Der abfiltrierte Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff in wässriger Suspension zersetzt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand als Kaffeegerbsäure gewogen.

*Krug*¹⁸⁾ digeriert den Rohkaffee mit einem Alkohol-Wasser-Gemisch, filtriert und fällt mit einer heissen konzentrierten Bleizuckerlösung. Der getrocknete Niederschlag, der direkt gewogen wird, soll die Zusammensetzung $Pb_3(C_{15}H_{15}O_8)_2$ aufweisen, was einem Verhältnis von Bleisalz zu Gerbsäure wie 1263,63 : 652 entspricht.

*Trillich und Göckel*¹⁹⁾ wenden im Prinzip das Verfahren nach *Bell* an, wobei sie jedoch von einer wässrigen Extraktlösung ausgehen.

Sie fanden in ein und demselben Kaffee folgende Chlorogensäuregehalte:

nach Methode <i>Bell</i>	5,32 %
nach Methode <i>Krug</i>	11,31 %
nach eigenem Verfahren	11,37 %

*Hoepfner*²⁰⁾ weist darauf hin, dass bis zu $\frac{2}{3}$ der Bleifällung aus anderen Stoffen, wie Wachs, Huminstoffen, Koffein, Kaffeesäure, Caramel und zuckerartigen Substanzen bestehen können. Aus einem wässrigen Extrakt erhält man eine grössere Bleifällung als aus einem alkoholischen, da bei jenem noch gelöste

Eiweisse erfasst werden. Alkoholische Auszüge geben eher zu niedrige Resultate, da Alkohol die Eigenschaft hat, Eiweiss zu härten und die Poren zu schliessen, wodurch in der Mitte der einzelnen zerkleinerten Kaffeekörner Kaliumchlorogenat bzw. chlorogensaures Kalium-Koffein zurückgehalten werden soll. Er versucht deshalb, die Chlorogensäure colorimetrisch zu bestimmen. Chlorogensäure und deren Salze geben in wässriger saurer Lösung auf Zusatz von Alkalinitrit eine gelbe Färbung, welche bei Zugabe von Natronlauge im Überschuss in ein intensives Karminrot umschlägt.

Slotta und *Neisser* ²¹⁾ modifizieren das ursprüngliche Bleifällungsverfahren, wobei gleichzeitig noch die Kaffeesäure bestimmt werden kann. Die beiden Säuren werden aus einer wässrigen Extraktlösung mit Bleiacetat gefällt. Die Bleisalze werden hierauf in einer wässrigen Suspension mit Schwefelwasserstoff zersetzt. In einem aliquoten Teil des Filtrates wird der Jodverbrauch der Summe der beiden Säuren bestimmt (Jodaddition an die olefinische Doppelbindung im Kaffeesäuremolekül). In einem anderen Teil wird die Kaffeesäure durch Extraktion mit Äther entfernt und die in der wässrigen Phase zurückgebliebene Chlorogensäure durch Ermittlung des Jodverbrauches bestimmt. Die Kaffeesäure wird indirekt aus der Differenz im Jodverbrauch vor und nach der Extraktion berechnet.

Die quantitative Bestimmung von Trigonellin, dem Methylbetain der Nicotinsäure, kann nach *Nottbohm* und *Mayer* ²²⁾ erfolgen. Der zur Entfernung des Koffeins mit Chloroform behandelte Rohkaffee wird zur Gewinnung des Trigonellins mit Alkohol extrahiert. Aus dieser Lösung werden die Chlorogensäure und andere störende Stoffe durch Zusatz von Bleiessig ausgefällt. Das zur Entfernung des Bleis mit Schwefelwasserstoff behandelte Filtrat wird mehrere Male mit Salzsäure eingedampft und nach Zusatz von Tierkohle filtriert. Aus der salzsauren Lösung wird das Trigonellin mit Jodlösung als Jodverbindung gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und nach dem Auflösen mit 0,1n-Thiosulfatlösung titriert. Der Nachteil der Methode ist, dass sie auf rein empirischer Grundlage basiert, weil die Jodverbindung keine stöchiometrisch definierte Formel aufweist.

Slotta und *Neisser* ²³⁾²⁴⁾ bestimmen Trigonellin im gleichen Arbeitsgang mit der Chlorogen- und der Kaffeesäure. Die Methode besteht darin, dass im Filtrat der Bleifällung das Trigonellin mit Phosphorwolframsäure ausgefällt wird. Der filtrierte Niederschlag wird mit Natronlauge aufgelöst und mit einer Jodlösung von bekanntem Gehalt versetzt. Aus dem nichtverbrauchten Jod lässt sich das Trigonellin berechnen. Der Unterschied zur Methode *Nottbohm* und *Mayer* besteht darin, dass der Jodverbrauch direkt in Lösung und nicht auf dem Umweg einer schwerlöslichen Verbindung ermittelt werden kann.

Für unsere Trigonellin- und Chlorogensäurebestimmungen wählten wir die Methoden nach *Slotta* und *Neisser* ²¹⁾²³⁾, weil sie uns zuverlässig erschienen und weil die Autoren eine ganze Reihe ihrer Resultate bekannt gaben, was den Vergleich mit unseren Analysendaten gestattete.

In diesem Zusammenhang haben wir noch die von *Slotta* und *Neisser*²¹⁾ für die Bestimmung der Kaffeesäure angegebene Methode überprüft. Darnach kann die in Äther lösliche Säure aus der Differenz im Jodverbrauch vor und nach der Extraktion mit Äther berechnet werden (siehe Methodik). Ausser einem Rechenbeispiel haben die Autoren keine Beleganalysen angeführt. Wir haben festgestellt, dass die Werte sehr schlecht reproduzierbar sind. In gewissen Fällen erhielten wir sogar negative Werte, d.h. nach der Entfernung der Kaffeesäure wurde mehr Jod verbraucht als vorher. Diese Erscheinungen deuten darauf hin, dass die jodometrische Bestimmung wenn nicht durch die Kaffeesäure, so doch durch andere Stoffe, welche in nicht reproduzierbaren Mengen in der Lösung vorhanden sind, gestört wird.

a) *Bestimmung der Chlorogensäure*

Wir geben im folgenden die genaue Arbeitsvorschrift von *Slotta* und *Neisser* wieder, wie wir sie für die Bestimmung von Chlorogensäure und Trigonellin angewendet haben.

10 g Rohkaffee werden in einem Extraktionsapparat während 5 Stunden mit Petroläther, dann 2 Stunden mit Chloroform extrahiert. Nach dem Trocknen bei 70° C wird die entfettete und von Koffein befreite Masse gewogen. Ein Fünftel des so behandelten Kaffees, entsprechend 2 g Rohkaffee, werden in einem Extraktionsapparat, in dem sich 100 ml Wasser befinden, in der Siedehitze extrahiert. Zur Verhinderung des Schäumens gibt man mit Vorteil einige Tropfen Antischaum-Emulsion SE dazu. Das Ende der Extraktion wird mit Hilfe der Hoepfnerschen Farbreaktion festgestellt. Einige Tropfen der aus dem Extraktionsgut abfliessenden Lösung werden mit Essigsäure angesäuert und dann mit wenig Natriumnitritlösung versetzt. Hierauf macht man mit verdünnter Natronlauge alkalisch. Ist die Extraktion vollständig, so bleibt die Lösung farblos. Im anderen Falle zeigt eine rote Farbe die Anwesenheit von Chlorogensäure an.

Die Extraktlösung wird mit Vorteil auf ein Volumen von ca. 50 ml eingengt und dann in einem Zentrifugenglas mit 2 ml gesättigter Bleiacetatlösung versetzt. Man zentrifugiert, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat und die überstehende Lösung, welche abdekantiert und auf Chlorogensäure geprüft wird, vollständig klar ist. Zum Auswaschen wird der Niederschlag mit wenig Wasser verrieben und auszentrifugiert. Diese Operation wird insgesamt dreimal durchgeführt. Lösung und Waschflüssigkeiten werden für die Bestimmung des Trigonellins (siehe unten) aufbewahrt.

Der Niederschlag wird mit wenig Wasser in einen Erlenmeyerkolben gespült und in der Siedehitze während einer halben Stunde mit einem kräftigen Strom von Schwefelwasserstoff behandelt. Größere Teile des Niederschlages werden mit einem Glasstab zerdrückt. Hierauf wird der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Kochen vertrieben und die noch heisse Suspension in einen Messkolben von 100 ml übergeführt. Man kühlt ab, füllt zur Marke auf und filtriert durch ein Faltenfilter.

Zur Entfernung der Kaffeesäure werden 50 ml des Filtrates (entsprechend 1,0 g Einwaage), das frei von Blei sein muss, in einem Flüssigkeitsextraktor (Perforator nach *Pritzker* und *Jungkunz*¹³⁾) während 4 Stunden mit peroxyd-freiem, destilliertem Äther extrahiert. Dann wird die wässrige Schicht zur Ent-fernung von Ätherresten einige Minuten auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Hierauf gibt man die Lösung in einen 100 ml-Messkolben und füllt zur Marke auf. In einem aliquoten Teil von 50 ml (entsprechend 0,5 g Einwaage) wird die Chlorogensäure jodometrisch bestimmt. Die Lösung wird mit 25 ml 0,05 n-Jodlösung und mit ca. 30 Tropfen 2n-Natronlauge versetzt. Das Gefäß wird mit einem Uhrglas zugedeckt und eine Stunde im Dunkeln stehen gelassen. Dann säuert man mit 2,5 ml 2 n-Schwefelsäure an und titriert das überschüssige Jod unter Zusatz von Stärkelösung mit 0,05 n-Thiosulfat zurück. 1 ml 0,05 n-Jod-lösung entspricht 1,77 mg Chlorogensäure.

b) Bestimmung des Trigonellins

Das Filtrat der Bleichlorogenatfällung, sowie die Waschflüssigkeiten (siehe vorstehend) werden vereinigt und in der Hitze während 1/2 Stunde mit Schwefel-wasserstoff behandelt. Nachher wird noch eine Weile weitergekocht, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu verjagen. Hierauf filtrierte man die Lö-sung, deren Volumen ca. 150 ml betragen soll, in einen 200 ml-Messkolben und füllt nach dem Erkalten zur Marke auf. Ein aliquoter Teil von 100 ml (entspre-chend 1 g Einwaage) wird mit 10 ml 2 n-Schwefelsäure und 40 Tropfen einer 10 %igen Lösung von Phosphorwolframsäure versetzt. Die trübe Lösung wird zum Sieden erhitzt und dann im Eisschrank abgekühlt. Hierauf dekantiert man die Lösung derart durch ein mit 0,5 n-Schwefelsäure befeuchtetes Filter ab, dass möglichst wenig Niederschlag mitgerissen wird. In gleicher Weise wird zweimal mit je 5 ml 0,5 n-Schwefelsäure nachgewaschen. Anschliessend wird der Trichter auf das Gefäß, in welchem sich die Hauptmenge der Fällung befindet, gesetzt und der auf dem Filter befindliche Teil des Niederschlages mit 10 ml 1n-Natron-lauge in 2 Portionen herausgelöst. Man wäscht das Filter mehrmals mit kaltem destilliertem Wasser nach und bestimmt das gelöste Trigonellin jodometrisch. Die Lösung wird mit 20 ml 0,05 n-Jodlösung versetzt und eine Stunde im Dun-keln stehen gelassen. Nach dem Ansäuern mit 7 ml 2 n-Schwefelsäure wird das überschüssige Jod mit 0,05 n-Thiosulfat zurücktitriert. 1 ml 0,05 n-Jodlösung entspricht 0,69 mg Trigonellin.

Es ist zu berücksichtigen, dass in 100 ml Lösung je 1 mg Trigonellin durch die Phosphorwolframsäure nicht ausgefällt wird. Zum oben aus dem Jodver-brauch berechneten Wert ist somit 1 mg Trigonellin zu addieren.

Diskussion der Analysenresultate

Die von uns nach dem eben beschriebenen Analysengang gefundenen Resul-tate für 4 verschiedene Rohkaffeesorten des Handels sind in der Tabelle 1

Tabelle 1
Analyse von Rohkaffee (sämtliche Analysenwerte)

		Belgisch Congo Robusta gewaschen	Santos Extra- prime	Columbia Medellin Excelso	Costa Rica gewaschen strictly hard bean
Wasser	0/0	8,15	8,04	6,15	7,60
Gesamtlipoide	0/0	10,95	15,96	16,25	16,40
Unverseifbares in den Lipoiden	0/0	5,5	8,04	7,4	7,9
Unverseifbares bezogen auf Rohkaffee	0/0	0,60	1,34	1,20	1,29
Gesamtprotein (ohne Trigonellin und Koffein)	0/0	11,29	10,25	10,49	10,11
Mineralstoffe (Gesamtasche)	0/0	4,14	4,52	5,02	4,95
Unlösliche Stoffe (unlöslich in Alkohol-Benzol und in Wasser)	0/0	47,6	42,9	43,6	43,5
Wasserlösliche Stoffe (aus Differenz)	0/0	33,6	33,1	34,0	32,5
Wässriges Extrakt nach <i>Pritzker</i> und <i>Jungkunz</i> , pyknometrisch	0/0	30,4	31,4	30,4	30,4
gravimetrisch	0/0	30,8	31,0	30,7	31,0
Säuregrad des wässrigen Extraktes ml n-NaOH pro 100 g		29,2	20,4	20,4	20,8
<i>Einzelne wasserlösliche Stoffe</i>					
Koffein nach <i>Lendrich</i> und <i>Nottbohm</i> im wässrigen Extrakt bestimmt	0/0	1,99	0,99	1,15	1,14
Trigonellin	0/0	0,74	1,03	0,86	0,84
Chlorogensäure	0/0	5,74	4,58	4,68	4,78
direkt reduz. Zucker (Invertzucker)	0/0	0,34	0,44	0,42	0,18
Saccharose	0/0	5,30	7,95	8,04	8,15
wasserlösliche Proteine	0/0	5,25	5,23	5,53	5,65
wasserlösliche Mineralstoffe	0/0	3,25	3,36	3,09	3,17
nicht bestimmbare wasserlösliche Stoffe (organ. Säuren, Salze usw., Differenz)	0/0	10,99	9,32	10,22	8,54
<i>Unlösliche Stoffe</i>					
nach Hydrolyse mit Salzsäure					
Unlösliches	0/0	15,6	14,1	14,2	13,9
Lösliches	0/0	32,0	28,8	29,4	29,6
davon Hemicellulose	0/0	23,1	21,9	22,0	22,2
wasserunlösliche Proteine	0/0	6,04	5,02	4,96	4,46
wasserunlösliche Mineralstoffe	0/0	0,89	1,16	1,93	1,78
andere in Salzsäure lösliche Stoffe (Differenz)	0/0	1,97	0,72	0,51	1,16
nach Hydrolyse mit Schwefelsäure					
Unlösliches («Lignin»)	0/0	1,6	1,3	3,2	1,1
Lösliches	0/0	14,0	12,8	11,0	12,8
davon Cellulose	0/0	11,7	10,9	9,6	11,0
andere in Schwefelsäure lösliche Stoffe (Differenz)	0/0	2,3	1,9	1,4	1,8
Rohfaser nach <i>Bellucci</i>	0/0	9,20	9,22	8,66	10,78

wiedergegeben. Bei den Zahlen handelt es sich in der Regel um Mittelwerte aus 2 gut übereinstimmenden Doppelbestimmungen. Die Werte beziehen sich auf luftgetrockneten Rohkaffee. Die einzelnen Gehaltszahlen geben zu nachstehenden Bemerkungen Anlass:

Der *Wassergehalt* der untersuchten Rohkaffeesorten schwankt zwischen 6 und 8 %.

Der Gehalt an *Gesamtlipoiden* ist je nach Sorte verschieden. Die geringere Robusta-Qualität enthält nur 10,9 % Lipide, während die besseren Sorten 15,9—16,4 % enthalten.

Der Gehalt an *Unverseifbarem* ist im Robusta-Kaffee mit 0,60 % am niedrigsten, in den 3 anderen Kaffeesorten ist er bedeutend höher und schwankt zwischen 1,20 und 1,34 %, bezogen auf luftgetrockneten Kaffee.

Der *Proteingehalt* ist im Robusta-Kaffee mit 11,3 % am höchsten. In den 3 anderen Kaffeesorten bewegt er sich zwischen 10,1 und 10,5 %. Auffallenderweise machen die wasserlöslichen Proteine in allen Kaffeesorten ungefähr gleich viel aus (5,23—5,65), während die wasserunlöslichen Proteine im Robusta-Kaffee weitaus am höchsten (6,04 %) und im Costa Rica am niedrigsten (4,46 %) sind.

Für den Gehalt an *Mineralstoffen* (Gesamtasche) finden wir fast durchwegs etwas höhere Werte als sie in der Literatur von *Slotta* und *Neisser*²⁾ angegeben werden (3,2 %). Durch höhere Aschengehalte fallen die besseren Sorten auf, wie Columbia (5,02 %), Costa Rica (4,95 %), währenddem die geringeren Sorten, wie Robusta (4,14 %) und Santos (4,52 %) niedrigere Aschengehalte aufweisen. Diese Werte stimmen gut mit dem im Handbuch (S. 54) angegebenen Mittelwert für reinen Bohnenkaffee überein (Asche = 4,6 %).

Die wasserlöslichen Mineralstoffe, d.h. der Aschengehalt im wässrigen Extrakt ist in Analogie zu den wasserlöslichen Proteinen wiederum in allen Kaffeesorten ungefähr gleich gross (3,09—3,36 %). Im unlöslichen Anteil dagegen ist der Aschengehalt grossen Schwankungen unterworfen. Er ist bei den besseren Sorten am höchsten, Columbia (1,93 %), Costa Rica (1,78 %), und bei dem billigen Robusta-Kaffee am niedrigsten (0,89 %).

Wässriges Extrakt

Für die wasserlöslichen Stoffe finden wir bedeutend höhere Werte als sie in der Literatur angegeben sind. *Slotta* und *Neisser* haben in dem von ihnen untersuchten brasilianischen Rohkaffee 20,5 % wasserlösliche Stoffe festgestellt. *Pritzker* und *Jungkunz*²⁵⁾ geben für 5 verschiedene Rohkaffeesorten des Handels Extraktgehalte an, welche zwischen 20,6 und 22,6 % schwanken. Die von uns gefundenen Werte sind für alle 4 Rohkaffeesorten ungefähr gleich. Sie bewegen sich je nach Methode zwischen 30,4 und 33,6 %. Sie liegen also um rund 10 % höher als die in der Literatur angegebenen Zahlen. Vermutlich sind die Unterschiede auf die ungleiche Mahlung des Rohkaffees zurückzuführen. Wir haben

unsere Muster sehr fein gemahlen und durch Sieb IV abgeseibt. Dabei wird eine vollständigere Extraktion erreicht als in gröber gemahlenem Untersuchungsmaterial. Die gravimetrisch und die pyknometrisch nach *Pritzker* und *Jungkunz* gefundenen Extraktgehalte stimmen unter sich gut überein. Bekanntlich werden bei 5 Minuten langem Kochen, wie es *Pritzker* und *Jungkunz* vorschreiben, die Extraktstoffe nicht quantitativ herausgelöst. Bei der erschöpfenden Extraktion mit heissem Wasser werden, wie erwähnt, um etwa 2—3 % höhere Werte erhalten.

Koffein

Wie aus der Literatur bekannt ist, weisen Robusta-Kaffees die höchsten Koffeingehalte auf (ca. 2 %). Bei den übrigen Sorten bewegt sich der Koffeingehalt zwischen 1 und 1,2 %. Unsere Werte stimmen mit den Angaben anderer Autoren gut überein.

Trigonellin

In der Tabelle 2 sind für 4 Rohkaffeesorten die Gehalte an Trigonellin und Chlorogensäure neben den aus der Literatur erhältlichen Daten zusammengestellt. Sämtliche Zahlen dieser Tabelle 2 sind auf wasserfreien Rohkaffee bezogen. Die Doppelbestimmungen lieferten fast ausnahmslos gut übereinstimmende Resultate.

Tabelle 2
Chlorogensäure- und Trigonellengehalt verschiedener Kaffeesorten
(Werte auf wasserfreien Rohkaffee berechnet)

Sorte	Chlorogensäure			Trigonellin	
	Eigene Werte %,	<i>Slotta und Neisser</i> ²⁴⁾ %	<i>Hoepfner</i> ²⁰⁾ %	Eigene Werte %	<i>Slotta und Neisser</i> ²⁴⁾ %
Robusta	6,28 6,22	6,96	—	0,83 0,77	0,83
Santos	4,86 5,08	5,98	7,7	1,11 1,12	1,22
Columbia	4,96 4,99	5,47	7,2	0,92 0,95	0,98
Costa Rica	5,16 5,18	6,24	7,3	0,88 0,93	1,06

Die Trigonellengehalte der 4 untersuchten Rohkaffees liegen nach Tabelle 2 zwischen 0,80 und 1,12 %. *Slotta* und *Neisser* haben nach der gleichen Methode

ganz ähnliche, im Mittel aber etwas höhere Werte gefunden. In 14 von den genannten Autoren untersuchten Rohkaffees wurden Trigonellingehalte von 0,83 bis 1,24 % und im Mittel 1,06 % gefunden. Die von *Nottbohm* und *Mayer* ²²⁾ nach einer anderen Methode ermittelten Werte sind sicher viel zu niedrig (0,23—0,24 %) und auf eine unvollständige Extraktion des Alkaloids aus dem Rohkaffee zurückzuführen. Die genannten Autoren haben in einer späteren Arbeit ²⁶⁾ ebenfalls beobachtet, dass die Ausbeute an Trigonellin stark ansteigt, wenn das Alkaloid mit Wasser anstatt mit Alkohol aus dem Kaffee extrahiert wird.

Chlorogensäure

Wir fanden in unseren Rohkaffees ähnliche, durchwegs eher etwas niedrigere Chlorogensäuregehalte wie *Slotta* und *Neisser*. Der etwas herbe, von den Kaffeeschmeckern als säurereich bezeichnete Robusta-Kaffee weist den höchsten Chlorogensäuregehalt auf (6,25 % in der Trockensubstanz), *Slotta* und *Neisser* fanden sogar 6,96 %. Bei den feineren Sorten haben wir Werte zwischen 4,97 und 5,17 % Chlorogensäure gefunden.

Kaffeensäure

Wie bereits erwähnt, haben wir für freie Kaffeensäure keine reproduzierbaren Werte erhalten können. *Slotta* und *Neisser* ²⁾ geben für einen rohen Brasil-Kaffee 0,7 % Kaffeensäure an.

Säuregehalt des wässerigen Extraktes

Beim Robusta-Kaffee liegt der Gehalt an titrierbarer Säure weitaus am höchsten (Säuregrad = 29,2). Die 3 übrigen mildereren Sorten weisen alle nahezu den gleichen Säuregrad auf (20,4—20,8).

Zucker

Der Gehalt an direkt reduzierenden Zuckerarten ist im Rohkaffee sehr gering (0,18—0,44 % ber. als Invertzucker). Höhere Werte, welche in der Literatur gelegentlich angegeben sind, dürften auf eine teilweise Inversion der Saccharose während der Extraktion mit Wasser zurückzuführen sein. Der Saccharosegehalt ist in allen Rohkaffees recht beträchtlich. Am niedrigsten ist er im Robusta-Kaffee (5,3 %), in den feineren Sorten beträgt er rund 8 %.

Hemicellulose

Sämtliche 4 Rohkaffees ergaben ganz ähnliche Werte für die als «Hemicellulose» bezeichneten, mit Salzsäure leicht hydrolysierbaren Stoffe. Wir fanden 21,9—23,1 %, während *Slotta* und *Neisser* bei ihrer Analyse 20,2 % angeben.

Cellulose

Für die schwerer hydrolysierbare Cellulose fanden wir Werte zwischen 9,6 und 11,7 %, was auch mit dem von *Slotta* und *Neisser* gefundenen Cellulosegehalt von 11,2 % gut übereinstimmt.

Lignin

Für die nicht hydrolysierbaren unlöslichen Bestandteile, welche *Slotta* und *Neisser* als Lignin bezeichnen, fanden wir, wie bereits erwähnt, etwas niedrigere Werte (1,1—3,2 %), während die genannten Autoren für einen Brasil-Kaffee 4,2 % angeben.

Rohfaser nach Bellucci

Diese Werte für ligninfreie Rohfaser, welche ungefähr mit dem Cellulosegehalt übereinstimmen sollten, schwanken zwischen 8,7 und 10,8 %.

Bilanz

Slotta und *Neisser* geben als erste eine Bilanz eines Brasil-Kaffees an und erhalten als Summe aller bestimmbarer Bestandteile 98,1 %, was auf den ersten Blick sehr gut aussieht. Wir versuchten, für unsere eigenen Analysen nach dem gleichen Schema die Bilanz aufzustellen und fanden als Summe in allen Fällen weit über 100 %.

Beim näheren Studium zeigte sich, dass in der von *Slotta* und *Neisser* angegebenen Bilanz einzelne Bestandteile mehr als einmal in die Rechnung eingesetzt worden sind. So werden beispielsweise die Gesamtproteine und die Asche in der Bilanz angegeben. Ein beträchtlicher Teil der Proteine und der Mineralstoffe des Rohkaffees ist jedoch wasserlöslich und findet sich somit im wässrigen Extrakt noch einmal unter «weitere wasserlösliche Stoffe». Bei eigenen Analysen machte die Summe von wasserlöslichen Proteinen und Mineralstoffen durchwegs ca. 8 % aus. Dies ist nahezu der gleiche Betrag, um welchen unsere nach dem Schema von *Slotta* und *Neisser* aufgestellte Bilanz den theoretischen Wert 100 übersteigt. Dass bei *Slotta* und *Neisser* die Summe trotzdem annähernd 100 % ergibt, ist auf die unrichtige Bestimmung der wasserlöslichen Stoffe (unvollständige Extraktion) zurückzuführen. Unsere Extraktgehalte liegen um mehr als 10 % höher als der von *Slotta* und *Neisser* gefundene Wert eines Brasil-Kaffees. Ausser im Extrakt stimmen alle unsere Gehaltszahlen gut mit den von *Slotta* und *Neisser* publizierten Werten überein.

Wir haben daher eine *eigene Bilanz* aufgestellt und die Gehaltszahlen in 3 Hauptgruppen zusammengefasst, und zwar in

Lipoide

wasserlösliche Stoffe

unlösliche Stoffe (in Wasser und organischen Lösungsmitteln Unlösliches).

Jede dieser 3 Gruppen lässt sich nun ziemlich weitgehend in mehr oder weniger genau definierte Verbindungen oder Stoffklassen aufteilen (siehe Tabelle 3).

Die Gesamtlipide sind der Einfachheit halber in einem Posten aufgeführt. Da ihre Zusammensetzung nach den eingehenden Untersuchungen von *Slotta* und *Neisser* ²⁷⁾ als einigermaßen bekannt gelten kann (Glyceride, Wachse, Kohlenwasserstoffe, Sterine), wurde auf eine ausführliche Analyse verzichtet.

Die Bilanz der wasserlöslichen Stoffe bereitete die grössten Schwierigkeiten, da noch nicht alle Bestandteile erfassbar sind. Von den wasserlöslichen Stoffen lassen sich zuverlässig bestimmen: Koffein, Saccharose, wasserlösliche Proteine und Mineralstoffe. Annähernd richtig dürften die Werte für Trigonellin und Chlorogensäure sein, wobei möglicherweise der wahre Chlorogensäuregehalt etwas höher liegen könnte. Reduzierende Zuckerarten sind nur in geringen Mengen vorhanden. Addiert man alle diese Gehaltszahlen, so ergibt sich eine Summe, welche um 8,5 bis 11 % unter dem gefundenen Wert für die wasserlöslichen Stoffe liegt. Diese Differenz, welche von uns als nicht bestimmbarer Rest bezeichnet wurde, ist recht hoch. Unseres Wissen ist auf diese Lücke in der Bilanz der wasserlöslichen Stoffe des Rohkaffees bisher noch nie hingewiesen worden. Es dürfte sich bei den noch nicht erfassten Stoffen um organische Säuren und deren Salze, möglicherweise um wasserlösliche, höher molekulare Kohlenhydrate sowie um Gerbstoffe handeln.

Die nach der Methode von *Slotta* und *Neisser* gefundene Chlorogensäure macht vermutlich nur einen gewissen Anteil der im Kaffee enthaltenen Gerbstoffe aus. Es werden in der Literatur oft viel höhere Werte für den Gerbstoffgehalt angegeben. So fanden beispielsweise *Trillich* und *Göckel* ¹⁹⁾ 11,37 % «Chlorogensäure», während unsere Werte zwischen 4,6 und 5,7 % schwanken. Wenn es auch ziemlich sicher ist, dass *Trillich* und *Göckel* bei ihrer Chlorogensäurebestimmung beträchtliche Mengen anderer wasserlöslicher Stoffe miterfasst haben, so kann es sich dabei doch um verwandte, nicht genau bekannte Kaffeegerbsäuren handeln.

Die Bilanz der unlöslichen Stoffe stimmt recht befriedigend, wenn man bedenkt, dass das Unlösliche, welches 43—48 % des Rohkaffees ausmacht, ein kompliziertes Gemisch hochmolekularer Verbindungen darstellt.

Durch Hydrolyse mit 2 %iger Salzsäure werden die als Hemicellulosen bezeichneten Kohlenhydrate zu Hexosen und Pentosen abgebaut. Die Zuckerbestimmung mit Fehlingscher Lösung und die Berechnung des Reduktionsvermögens sind selbstverständlich empirisch und geben nur grössenordnungsmässig richtige Werte für die Hemicellulosen. Die bei der Salzsäurehydrolyse gesamthaft gelösten Stoffe wurden durch Wägung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes ermittelt. Addiert man die Hemicellulosen, die im Unlöslichen enthaltenen Proteine und Mineralstoffe, welche bei der Salzsäurehydrolyse ebenfalls zum grössten Teil in Lösung gehen, so erhält man annähernd den Wert der in

Tabelle 3

Bilanz von Rohkaffee

		Belg. Congo Robusta gewaschen		Santos extraprime		Columbia Mede lin Excelso		Costa Rica gewaschen strictly hard bean	
<i>Wasser</i> (Feuchtigkeit)	%	8,15	8,15	8,04	8,04	6,15	6,15	7,60	7,60
<i>Gesamtlipide</i>	%	10,95	10,95	15,96	15,96	16,25	16,25	16,40	16,40
<i>Wasserlösliche Stoffe</i>									
Koffein	%	1,99		1,19		1,16		1,19	
Trigonellin	%	0,74		1,03		0,86		0,84	
Chlorogensäure	%	5,74		4,58		4,68		4,78	
direkt reduz. Zucker	%	0,34		0,44		0,42		0,18	
Rohrzucker	%	5,30		7,95		8,04		8,15	
wasserlösliche Proteine	%	5,25		5,23		5,53		5,65	
wasserlösliche Mineralstoffe	%	3,25		3,36		3,09		3,17	
nicht bestimmbarer Rest (organ. Säuren, Salze usw.) Differenz	%	10,69		9,32		10,22		8,54	
Total wasserlösliche Stoffe	%		33,30		33,10		34,00		32,50
<i>Unlösliche Stoffe</i>									
Hemicellulose	%	23,1		21,9		22,0		22,2	
wasserunlösliche Proteine	%	6,04		5,02		4,96		4,46	
wasserunlösliche Mineralstoffe	%	0,89		1,16		1,93		1,78	
andere in 2 %iger HCl lösliche Stoffe (aus der Differenz)	%	1,97		0,72		0,51		1,16	
Cellulose	%	11,7		10,9		9,6		11,0	
andere in Schwefelsäure lösliche Stoffe (Differenz)	%	2,3		1,9		1,4		1,8	
nach dem Schwefelsäure-Aufschluss unlösliches «Lignin»	%	1,6		1,3		3,2		1,1	
Total unlösliche Stoffe	%		47,6		42,9		43,6		43,5
<i>Total</i>	%	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Salzsäure löslichen Anteile. Es bleibt lediglich ein geringer unbestimmbarer Rest von 0,51 bis 1,97 %.

Der nach der Hydrolyse mit Salzsäure verbleibende unlösliche Rückstand besteht zur Hauptsache aus Cellulose. Durch die anschliessende starke Hydrolyse mit Schwefelsäure wird sie in Glucose abgebaut. Der in Schwefelsäure unlösliche Anteil, welcher von *Slotta* und *Neisser* als Lignin bezeichnet wurde, machte 1,1 bis 3,2 % aus. In Schwefelsäure waren ausser dem als Cellulose berechneten Anteil noch 1,4 bis 2,3 % andere, nicht identifizierte Stoffe löslich.

Zusammenfassung

1. 4 verschiedene Sorten Rohkaffee wurden möglichst eingehend analysiert, die Resultate besprochen und mit den Angaben anderer Autoren verglichen. Rohkaffees verschiedener Provenienz weisen zum Teil ziemlich grosse Unterschiede in ihren Gehaltszahlen auf (Säure, Gesamtlipoide, Unverseifbares, Zucker).
2. Es wurde gezeigt, dass die von *Slotta* und *Neisser* angegebene Bilanz der Hauptbestandteile von Rohkaffee einige Fehler enthält. Wir haben daher eine eigene Bilanz aufgestellt. Die in der Kaffeebohne enthaltenen Verbindungen lassen sich in folgende 3 Hauptgruppen einordnen:
a) Lipoide, b) wasserlösliche Stoffe, c) unlösliche Anteile.
3. Für die wasserlöslichen Stoffe fanden wir durchwegs bedeutend höhere Werte als sie in der Literatur angegeben sind, was vermutlich auf die sehr feine Mahlung unserer Rohkaffeeproben und auf eine bessere Extraktion zurückzuführen ist. In der Bilanz der wasserlöslichen Stoffe besteht immer noch eine Lücke von rund 10 %. Diese Verbindungen, es dürfte sich um Gerbstoffe, Säuren und eventuell wasserlösliche nicht reduzierende Kohlenhydrate handeln, liessen sich weder identifizieren, noch analytisch erfassen.
4. Die unlöslichen Zellbestandteile konnten getrennt werden in Hemicellulose, Cellulose, Lignin, wasserunlösliche Proteine und wasserunlösliche Mineralstoffe. Die Summe dieser Bestandteile entsprach annähernd dem Wert für den unlöslichen Anteil.

Résumé

1. On a analysé 4 sortes différentes de café vert et comparé les résultats obtenus avec ceux d'autres auteurs. On a constaté que des cafés verts de provenances diverses présentent d'assez grandes différences (acidité, matières, grasses, insaponifiable, sucres) dans leur composition.
2. On montre que le bilan des principaux constituants du café vert, tel qu'il a été indiqué par *Slotta* et *Neisser*, présente quelques erreurs, ce qui a incité les auteurs à établir leur propre bilan. Les substances rencontrées dans les graines de café peuvent être classées en 3 grands groupes:
a) les lipoides, b) les substances solubles dans l'eau, c) l'insoluble dans l'eau.
3. On a trouvé, pour les substances solubles, dans l'eau des valeurs nettement plus élevées que celles de la littérature ce qui doit probablement être rapporté au fait que les échantillons de café examinés avaient été moulus très finement; d'où il est résulté une meilleure extraction. On a également trouvé qu'il manque toujours encore

environ 10 % dans le bilan des substances solubles dans l'eau. Ces 10 % représentent probablement des tannins, des acides et, éventuellement, des hydrates de carbone, toutes substances qu'on n'a pu ni identifier ni doser.

4. Les constituants insolubles des cellules ont pu être séparés en hémicellulose, cellulose, lignine, protéines et substances minérales insolubles dans l'eau. La somme de ces constituants correspond approximativement à la valeur de la partie insoluble.

Summary

Four different kinds of raw coffee have been analyzed as completely as possible and it has been found that, after summing up the results obtained, there are about 10 % of water-soluble substances missing (presumably tannins, acids and carbohydrates); the latter could be neither identified nor determined. The substances encountered in raw coffee berries can be divided into three great groups: a) fatty substances, b) water-soluble substances, and c) water-insoluble substances.

Literatur

- 1) Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. IV, Verlag J. Springer, Berlin (1934).
- 2) K. Slotta und K. Neisser, Ber. der Deutschen Chem. Ges. **72**, 126 (1939).
- 3) H. Hadorn, R. Jungkunz und K. W. Bieffer, diese Mitt. **44**, 14 (1953).
- 4) H. Hadorn und R. Jungkunz, diese Mitt. **43**, 1 (1952).
- 5) H. Hadorn, R. Jungkunz und K. W. Bieffer, diese Mitt. **42**, 14 (1951). Z.U.L. **93**, 284 (1951).
- 6) Seifen und Waschmittel, Verlag Hans Huber, Bern, S. 27 (1955).
- 7) K. Täufel und R. Reiss, Z.U.L. **94**, 1 (1952); Ztschr. analyt. Chem. **134**, 252 (1951/52).
- 8) H. Hadorn, diese Mitt. **36**, 386 (1945).
- 9) J. Pritzker und R. Jungkunz, Z.U.L. **41**, 50 (1921).
- 10) H. Hadorn und Th. von Fellenberg, diese Mitt. **36**, 204 (1946).
- 11) H. Eschmann und M. Potterat, diese Mitt. **45**, 499 (1954).
- 12) H. Hadorn und R. Jungkunz, diese Mitt. **40**, 190 (1949).
- 13) J. Pritzker und R. Jungkunz, Pharm. Acta Helv. **11/12**, 223 (1939); diese Mitt. **30**, **262** (1939); **34**, 185 (1943); Abbildung mit Massen siehe diese Mitt. **42**, 232 (1951).
- 14) K. Lendrich und F. E. Nottbohm, Z.U.L. **17**, 241 (1909).
- 15) J. Grossfeld und G. Steinhoff, Z.U.L. **61**, 38 (1931).
- 16) C. Griebel, Dissertation München (1903).
- 17) Mirius, Analyse und Verfälschung von Nahrungsmitteln 18 (1882).
- 18) Krug, Foods and Foods Adulterants **7**, 26 (1892).
- 19) Trillich und Göckel, Z.U.L. **1**, 102 (1898).
- 20) W. Hoepfner, Z.U.L. **66**, 238 (1933).
- 21) K. Slotta und K. Neisser, Ber. der Deutschen Chem. Ges. **71**, 1616 (1938).
- 22) F. E. Nottbohm und F. Mayer, Z.U.L. **61**, 202 (1931); ebenda S. 429 (1931).
- 23) K. H. Slotta und K. Neisser, Ber. der Deutschen Chem. Ges. **71**, 1987 (1938).
- 24) K. H. Slotta und K. Neisser, Ber. der Deutschen Chem. Ges. **72**, 126 (1939).
- 25) J. Pritzker und R. Jungkunz, Z.U.L. **51**, 97 (1926).
- 26) F. E. Nottbohm und F. Mayer, Z.U.L. **63**, 47 (1932); Ber. der Deutschen Chem. Ges. **71**, 1993 (1938).