

# Beiträge zur Kenntnis nichtflüchtiger Kaffee-Extraktivstoffe

Autor(en): **Mosimann, W. / Högl, O.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **51 (1960)**

Heft 4

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982920>

## **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.

# Beiträge zur Kenntnis nichtflüchtiger Kaffee-Extraktivstoffe

Von *W. Mosimann* und *O. Högl*

(Institut für Lebensmittelchemie der Universität Bern, Eidg. Gesundheitsamt)

## 1. Mitteilung

### I. Teil

## Bisher Bekanntes und Problemstellung

### 1. Einleitung

Unter «Bohnenkaffee» versteht man die von der Fruchtschale vollständig und von der Samenschale weitgehend befreiten Samen von *Coffea*-Arten (*Rubiaceae*). Die Gattung ist im tropischen Afrika heimisch; die zur Kaffeegewinnung kultivierten Arten sind über den ganzen Tropengürtel verbreitet. Heute werden gegen hundert Arten unterschieden, doch spielen hievon nur *Coffea arabica* L., *C. robusta* Lind. und *C. liberica* Bull. im Welthandel eine Rolle.

Der Kaffee verlässt die Exporthäfen im rohen Zustand; nur so ist er lagerfähig. Die Röstung, die den Kaffee zum Genussmittel prägt, erfolgt erst kurz vor dem Gebrauch. Sie besteht in einem kurzen Erhitzen (etwa 10—15 Minuten) auf 200 bis 230° unter beständiger Bewegung und nachfolgender rascher Abkühlung. Durch diese Behandlung erhält der Kaffee das ihn charakterisierende starke Aroma, die typische Farbe und die teilweise Löslichkeit in Wasser nach Vermahlung.

Bei der Röstung treten tiefgreifende chemische Veränderungen ein. Ueber einen Teil derselben soll in der Folge berichtet werden.

Das Studium der sehr umfangreichen Literatur zeigt, dass insbesondere über die Inhaltsstoffe des Rohkaffees recht vieles bekannt ist. Bilanzversuche ergeben etwa 90% und mehr an bestimmbareren Komponenten (siehe Abschnitt 2).

Bei Röstkaffee sind die Verhältnisse wesentlich komplizierter: die ursprünglich vorhandenen Bestandteile wandeln sich vielfältig um. Dabei fällt weiter ins Gewicht, dass nur etwa  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  des Röstkaffees schliesslich zum Genuss gelangt: nur der in Wasser lösliche, extrahierbare Anteil spielt demnach als Lebensmittel eine Rolle, während der Kaffeersatz als Abfallprodukt beseitigt wird. In diesem schliesslich verbleibenden, relativ geringen Anteil des ursprünglichen Rohkaffees finden sich alle Bestandteile vor, die den Wert des Kaffees als Genussmittel ausmachen. Zum Teil sind es diese Bestandteile selber, zum Teil aber auch andere, bisher noch wenig bekannte Stoffe, die auch unerwünschte physiologische Wirkungen zur Folge haben können. Gerade hier herrscht noch keineswegs Klarheit über die verschiedenen Komponenten. Eine Bilanz ergibt grosse Fehlbeträge. Wenn auch einzelne Anteile des Extraktes, wie etwa die Mineralstoffe, genau erfassbar sind, treten daneben grosse Mengen kaum defi-

nierter Substanzen auf. Wir erwähnen als Beispiel die Bräunungsstoffe, die etwa ein Viertel des Extraktes ausmachen. Die Fehlbeträge in der Bilanz sind aber noch viel grösser, so dass sicher noch viele andere unbekannte Stoffe im Extrakt vorhanden sein müssen. Es war daher unsere Absicht, einen kleinen Beitrag zur Aufhellung dieses Dunkels zu leisten.

*Organoleptisch* betrachtet, spielen die *flüchtigen Extraktbestandteile*, das eigentliche Kaffeearoma, *im Geruch* die Hauptrolle. In ihren klassischen Arbeiten aus den 20er Jahren haben *Staudinger* und *Reichstein* in bezug auf diese Stoffe eine weitgehende Abklärung herbeigeführt.

*Der Geschmack* wird sowohl durch flüchtige als auch durch nichtflüchtige Extraktbestandteile beeinflusst. So wird sicher der bittere Geschmack z.T. durch Koffein bedingt. Welche anderen Stoffe sind hier zusätzlich beteiligt? Rund 25 % des Extraktes bestehen, wie erwähnt, aus den Bräunungsstoffen, einem sicher sehr komplexen Gemisch zahlreicher Substanzen, die geschmacklich eine Rolle spielen. Wir haben in Teil III versucht, wenigstens in mengenmässiger Hinsicht hier einige Klarheit zu erreichen.

In Teil IV werden einige für den Geschmack (und z.T. den Geruch) wichtige Komponenten mit Hilfe chromatographischer Methode genauer erfasst. Es sind dies das *Maltol* und das *Hydroxymethylfurfurol*. Bei der hierbei angewandten speziellen Extraktionsmethode gelang es dann, chromatographisch auch noch einige weitere interessante Körper, wie *Brenzkatechin*, *Hydrochinon*, *Pyrogallol* und Reste der *Kaffeensäure* nachzuweisen. Deren Rolle bei der Bildung des Kaffeegeschmackes und Aromas haben wir nicht weiter verfolgt.

Ein weiterer, beträchtlicher Anteil des Extraktes wird durch die anorganischen Stoffe («*Mineralstoffe*») gebildet, die im Kaffeeaufguss wohl grossenteils als Ionen vorliegen. Auch diese Stoffe dürften an der Geschmacksbildung beteiligt sein. Obwohl über die mineralischen Anteile schon recht vieles bekannt ist, bleiben auch hier gewisse Fragen noch unbeantwortet. In *Teil II* haben wir darum versucht, auch in dieser Hinsicht einige Ergänzungen anzubringen.

*Physiologisch* kann allen genannten Gruppen von Bestandteilen sehr wohl eine Wirkung zukommen. Es ist gut möglich, dass die «Kaffeewirkung» ausser vom Koffein noch von anderen Substanzen beträchtlich mitbestimmt wird. Eine Abklärung wäre jedoch nur mit Hilfe umfangreicher Tierversuche möglich.

*Analytisch* gesehen ist in den letzten 3 Jahrzehnten insofern eine Komplikation eingetreten, als neben dem rohen und gerösteten, ganzen oder gemahlten Kaffee die Kaffee-Trockenextrakte in ganz grossem Masse aufgekommen sind. Während bei den ganzen Bohnen eine Fälschung kaum möglich ist, tritt schon bei gemahltem Kaffee eine Beimischung anderer Röstprodukte im Sinne einer Irreführung des Käufers in den Bereich der Möglichkeiten. Als gutes Hilfsmittel kann hier die Mikroskopie gelten.

Beim löslichen Kaffee-Extrakt fällt dieser Weg vollkommen ausser Betracht. Die Frage muss mit Hilfe chemisch-physikalischer Methoden beantwortet werden. Wir hoffen, auch hier gewisse Möglichkeiten in der Folge aufzeigen zu können.

## 2. Zusammensetzung von Roh- und Röstkaffee

### *Totalanalysen; Bilanzversuche*

Einige zum Teil recht typische Bestandteile des Kaffees sind schon lange bekannt (z.B. Koffein, Entdeckung von Runge 1820). Später befasste man sich mit der quantitativen Bestimmung der Hauptbestandteile. Das «Handbuch für Lebensmittelchemie» (in der Folge als «Handbuch» zitiert) stellt die mittlere Zusammensetzung von Roh- und Röstkaffee anhand der Literatur zusammen, doch fehlen zuverlässige Bilanzen. Erst *Slotta* und *Neisser* (1939) gaben in einer Reihe von Veröffentlichungen über die Chemie des Kaffees u. a. eine Totalanalyse von rohem Brasilkaffee. Die Summe der bestimmten Bestandteile ergab 98,1 %. In neuester Zeit befassten sich *Hadorn* und *Suter* (1956) eingehend mit der Analyse von Rohkaffee und veröffentlichten die Zusammensetzung von vier Sorten verschiedener Provenienz. Sie gelangten in der Bilanz jeweils auf 100 %, doch klaffte in der Gruppe der wasserlöslichen Stoffe noch eine unbestimmbare Lücke von rund 10 %. Analoge, ebenso eingehende Totalanalysen von Röstkaffee gibt es unseres Wissens bis heute noch nicht.

### *Die einzelnen Stoffgruppen*

Hier soll ein Ueberblick über die heutigen Kenntnisse der Stoffgruppen und einzelnen Verbindungen des Kaffees gegeben werden. Auf Vollständigkeit muss von vornherein verzichtet werden, denn es gibt seit vielen Jahrzehnten eine Unzahl von Veröffentlichungen, die sich mit der Kaffeeanalyse befasst.

Die befolgte Einteilung erlaubt eine Sichtung der berücksichtigten Literatur und ermöglicht erst den Ueberblick. Wo ein Zusammenhang bekannt ist oder vermutet wird, werden die Inhaltsstoffe von Roh- und Röstkaffee einander gegenübergestellt. Diejenigen Verbindungen, die für die eigenen Arbeiten von besonderem Interesse sind, werden in den entsprechenden Kapiteln ausführlicher behandelt und in der nachfolgenden Einteilung nur vollständigkeithalber erwähnt.

### *Mineralstoffe*

Die rohen und gerösteten Bohnen ergeben rund 3 bis 5 % Asche. Auf den Extrakt gerechnet ergibt dies 12 bis 20 %. Schon hier sei auf den relativ hohen Kalium- und sehr geringen Natriumgehalt hingewiesen.

Eingehend wird die Zusammensetzung der Asche im Abschnitt II besprochen.

### *Lösliche Kohlenhydrate und Gerüstsubstanzen*

Längere Zeit schien es unentschieden zu sein, ob im Rohkaffee direkt reduzierende Zuckerarten vorkommen, obwohl schon *Graf* (1901) (siehe auch «Handbuch») zum klaren Schluss kam, dass solche Zuckerarten völlig fehlen und nur Saccharose vorhanden ist. *Kopp* (1936) fand 1,1 %, berechnet als Glukose, und *Slotta* und *Neisser* (1939) gaben noch 1 % an. Nach den exakten Untersuchungen von *Terrier* (1952/I) steht heute fest, dass im Rohkaffee als einziges Oligosaccha-

rid Saccharose, und zwar in Mengen von 5 bis 8 % (*Hadorn* und *Suter* [1956]) vorhanden ist. Dextrine und andere reduzierende Zucker entstehen erst im Verlaufe der Analyse durch fermentative Einwirkung oder durch Inversion vermittelt zelleigener organischer Säuren.

Wesentlich komplizierter sind die Verhältnisse im Röstkaffee: Schon zu Beginn der Röstung wird die Saccharose bis auf einen kleinen Rest abgebaut. Andererseits fallen die polymeren Kohlehydrate der Zersetzung anheim und spielen bei der Bildung von Aroma und Farbe wohl eine sehr wesentliche Rolle. Hier wird bereits die Frage der Entstehung der sogenannten Bräunungsstoffe gestreift, denen ein besonderes Kapitel gewidmet werden soll.

Mit der Gerüstsubstanz der Kaffeebohne haben sich *Täufel* und *Thaler* (1935) eingehend beschäftigt. Sie schlossen den nach der Extraktion mit Aether und Wasser verbleibenden Rückstand (52,6 % der Rohbohne) mit Chlordioxyd auf und bestimmten anschliessend die einzelnen Bestandteile (Mannan, Xylan, Zellulose). *Slotta* und *Neisser* (1939) unterschieden mit zunehmend schwererer Hydrolisierbarkeit Hemizellulose, Zellulose und Lignin; *Hadorn* und *Suter* (1956) bestimmten zusätzlich die Werte für ligninfreie Rohfaser nach *Bellucci*.

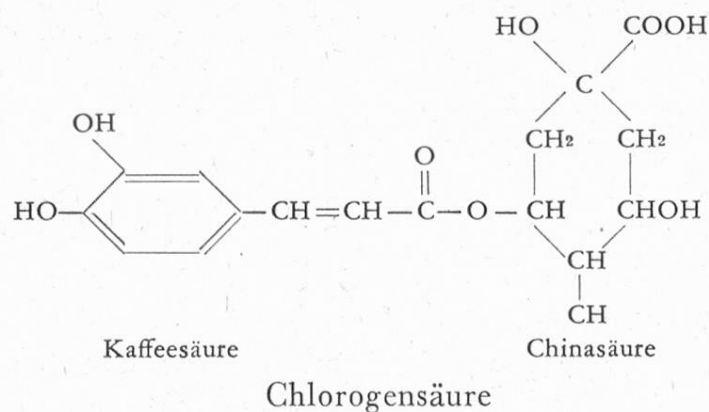
Die Kohlenhydrate, einschliesslich polymere Gerüstsubstanzen des Rohkaffees, sind somit heute in grossen Zügen bekannt.

Hier seien noch einige Worte über die Kaffeekohle eingefügt, da diese ein nicht allgemein bekanntes Produkt ist: Es wird darunter nicht etwa völlig verkohlter, sondern stark überrösteter Kaffee verstanden. Das Deutsche Arzneibuch (Ergänzungsbuch) umschreibt den Grad der Verkohlung genau; danach dürfen nur die äusseren Schichten der Bohne völlig verkohlt sein. Die Kaffeekohle hat nur medizinisches Interesse. Neuere Untersuchungen über ihre Wirkung finden sich zum Beispiel bei *Link* (1939) und *Kuhn* (1939). Sie wird sowohl kutan (z.B. bei nässenden Ekzemen) wie auch peroral (bei intestinalen Infektionen) verwendet. Ihre Wirkung ist zum Teil eine Adsorptionswirkung (im Sinne von Carbo adsorbens); dazu kommen die desinfizierenden Eigenschaften von Phenolen.

### *Organische Säuren*

Die weitaus wichtigste Karboxylverbindung des Kaffees ist die Chlorogensäure. Sie hat immer wieder das Interesse der Lebensmittelchemiker erweckt, und die sich auf diesen Stoff beziehenden Veröffentlichungen sind äusserst zahlreich.

Wie das Formelbild zeigt, handelt es sich hier um eine esterartige Verbindung aus je einem Mol Kaffee- und Chinasäure. Man spricht hier von einem Depsid («Ester aus aromatischer Oxykarbonsäure mit Oxykarbonsäure»). Depsidbindungen sind für Gerbstoffe typisch, wodurch sich wohl das gerbstoffähnliche Verhalten der Chlorogensäure erklärt. *Griebel* (1954), von dem eine ganze Anzahl Veröffentlichungen über Chlorogensäure stammt, hat erneut auf die Gerbstoffähnlichkeit dieser Verbindung hingewiesen. Die neueste Arbeit dieses Autors (1956) befasst sich mit den drei verschiedenen Isomeren der Chlorogensäure.



Chlorogensäure kommt keineswegs nur in Kaffee vor, sondern findet sich im Pflanzenreich weit verbreitet. Schon *Gorter* (1908–1911), dem wir die älteren Kenntnisse über diese Säure verdanken, hat eine grosse Anzahl Pflanzen auf ihren Gehalt an Chlorogensäure untersucht. Die neueste umfassende Arbeit über das Vorkommen, die Eigenschaften, die Nachweis- und Bestimmungsverfahren der Chlorogensäure stammt von *Herrmann* (1956). Es handelt sich im wesentlichen um eine Literaturzusammenstellung.

Im Rohkaffee ist Chlorogensäure zu 4,5 bis 6 % enthalten, wovon beim Rösten 30 bis 50 % zerstört werden. Nach ihren zuverlässigen Bestimmungen kamen *Plücker* und *Keilholz* (1933) zum Schluss, dass in der rohen Bohne nur 7,6 % der Säure frei vorhanden sind, dagegen 7,7 % als Kaliumsalz und 84,6 % als Kaliumkoffeinkomplex.

Ueber weitere Säuren im Kaffee wird nur spärlich berichtet: *Gorter* (1910) identifizierte Zitronensäure. Der gleiche Autor (1908) charakterisierte anhand einiger Reaktionen auch die Koffalsäure, bei deren Spaltung er u.a. Isovaleriansäure erhielt. Seither wurde nichts mehr darüber veröffentlicht. *Herndlhofer* (1933) konnte die von *Gorter* in *Coffea liberica* gefundenen Bernstein-, Wein- und Zitronensäure in *C. arabica* nicht nachweisen. Von Oxal- und Apfelsäure stellte er fest, dass diese zwar in den vegetativen Teilen von *Coffea arabica* stark verbreitet sind, in den Samen jedoch fast völlig fehlen. *Letzig* (1950) fand im Röstkaffee 2,8 % Uronsäure. Eine neue Arbeit von *Mabrouk* und *Deatherage* (1956) befasst sich mit den organischen Säuren im Kaffeegetränk. Es gelang, folgende Säuren säulenchromatographisch zu trennen und zu identifizieren: Apfel-, Brenztrauben-, Chlorogen-, Essig-, Kaffee-, Oxal-, Wein- und Zitronensäure.

### Fett

Das Fett, das 10 bis 16 % (*Hadorn* und *Suter* [1956]) der Kaffeebohne ausmacht, ist recht gut bekannt. Das «Handbuch» gibt eine Tabelle der analytischen Kennzahlen. Die einzelnen Fettsäuren wurden identifiziert (siehe Zusammenstellung bei *Bauer* und *Neu* [1938]).

Während einiger Zeit wurde dem Unverseifbaren grosses Interesse geschenkt: So fanden *Slotta* und *Neisser* (1938), dass das von ihnen isolierte Cafesterol

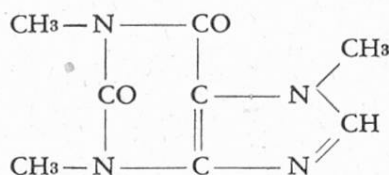
östrogene Wirkung besitzt. Das schon früher von *Bengis* und *Anderson* (1932) gefundene Phytosterin identifizierten sie als  $\gamma$ -Sitosterin.

Beim Rösten gehen rund 10 % des ursprünglich vorhandenen Fettes verloren.

### Stickstoffverbindungen

Der wichtigste in diese Gruppe gehörende Inhaltsstoff des Kaffees ist das *Koffein*. Es ist verantwortlich für die anregende Wirkung. Nur nebenbei sei an die übrigen Koffeindrogen erinnert, die von den Naturvölkern instinktiv gefunden und seit jeher als Genussmittel verwendet wurden; es sind dies: Schwarztee, Maté, Kolanuss und Guarana.

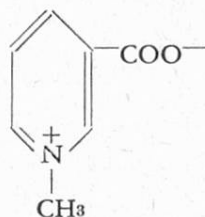
Koffein  
1,3,7-Trimethylxanthin



Im Kaffee ist Koffein zu rund 1,2 % enthalten. Beim Rösten geht ein kleiner Anteil durch Sublimation verloren, doch bleibt der absolute Gehalt infolge Abnahme des Gesamtgewichtes praktisch gleich. Koffein ist nicht frei, sondern komplexartig gebunden als Kaliumkoffeinchlorogenat vorhanden; diese Tatsache spielt in der Analytik und der industriellen Entkoffeinierung eine wichtige Rolle.

Als weitere, wohldefinierte Stickstoffverbindung folgt das *Trigonellin*.

Trigonellin  
 $\beta$ -Pyridinkarbonsäuremethylbetain



Es ist zu etwa 1 % im Rohkaffee enthalten. Ueber seine physiologische Wirkung ist nichts Exaktes bekannt. Beim Rösten erleidet es eine Abnahme um rund 50 % und ist bei der Bildung des Aromas beteiligt (u.a. Bildung von Pyridin, *Hughes* und *Smith* [1946]).

Den beiden Alkaloiden Koffein und Trigonellin wurde seit jeher in der Kaffeeanalytik grosse Beachtung geschenkt, und es ist kaum möglich, die vielen Bestimmungsverfahren (besonders von Koffein) zu überblicken. Dass auch hier heute nach neuesten Methoden (Papierchromatographie, Spektralphotometrie) gearbeitet wird, zeigen die Veröffentlichungen von *Moore* und *Greninger* (1951) sowie von *Kogan* et al. (1953).

Die *Kaffeeproteine* wurden erst relativ spät bearbeitet: *Kopp* (1936) berichtete, dass hauptsächlich Albumin vorkommt, und wies als Bausteine Arginin, Histidin, Tryptophan, Tyrosin und Zystin nach. *Hadorn* und *Suter* (1956) fanden in Rohkaffee 10 bis 11 % Proteine, wovon etwa die Hälfte wasserlösliche. Eingehend befassten sich *Underwood* und *Deatherage* (1952) mit den Kaffee-

proteinen. Nach ihnen macht der wasserlösliche Teil nur 3 % der Rohbohne aus. Sie hydrolysierten Roh- und Röstkaffee wie auch die daraus erhaltenen wässrigen Extrakte und erfassten vierzehn Aminosäuren, wovon neun quantitativ. Alle bestimmten Aminosäuren waren in Roh- und Röstkaffee in etwa gleichen Mengen vorhanden. Hingegen wies der Röstextrakt durchschnittlich nur 15 % der Aminosäuren des Rohextraktes auf. Daraus lässt sich schliessen, dass die Aminosäuren oder deren Umwandlungsprodukte auch im Röstkaffee noch in irgend einer Form existieren (evtl. eingebaut in unlösliche Bräunungsstoffe).

### *Aromastoffe des Röstkaffees*

Im «Handbuch» finden sich die Resultate einer Anzahl älterer Arbeiten über das Kaffeearoma. Man ging meist so vor, dass man Röstkaffee einer Wasserdampfdestillation unterzog und aus dem Destillat die flüchtigen Bestandteile mit Aether anreicherte. Auf diese Weise wurde eine Anzahl Stoffe identifiziert (z.B. Pyridin und andere stickstoffhaltige Verbindungen, Furfuralkohol usw.). Anders gingen *Staudinger* und *Reichstein* (zitiert nach «Handbuch») vor (um 1930): Sie erhitzen frisch gerösteten und zerkleinerten Kaffee (100 kg!) im hohen Vakuum (2–5 mm Hg) auf 100° und kondensierten die Dämpfe stufenweise bis –180°. Die Zusammenstellung der erhaltenen Stoffe ist aufschlussreich; u.a. wurden Merkaptane (Furfuryl-Merkaptan) nachgewiesen, die in der ausserordentlichen starken Verdünnung wesentlich zum Kaffeearoma beitragen.

Interessant ist eine neuere Veröffentlichung (*Hughes* und *Smith* [1949]): Zuerst geben die Autoren einen Ueberblick über die bisherigen Kenntnisse. Die eigenen Arbeiten befassen sich mit der Abnahme der einzelnen Aromastoffe beim Lagern. Merkaptane konnten sie nicht feststellen.

Eine Methode zur quantitativen Erfassung der Gesamtheit der Aromastoffe stammt von *Wyler* und *Högl* (1948) (siehe auch *Högl* [1950]). Diese Autoren führten den Begriff der Oxydations- und Aromazahl ein, und es zeigte sich, dass sich diese Kennzahlen mit der organoleptischen Bewertung von Kaffees, Kaffee-Extrakten und Surrogaten weitgehend deckten. *Wurziger* (1952) modifizierte die Methode etwas bezüglich Apparatur und konnte die gute Reproduzierbarkeit anhand vieler Beispiele bestätigen. *Ehlers* (1953) hingegen anerkannte den Wert der Aromazahl nicht (siehe hiezu die Erwiderung von *Wyler* und *Högl* [1953]).

Zum Schluss lässt sich feststellen, dass die flüchtigen Bestandteile des Röstkaffees, wenn sie auch bei weitem noch nicht alle bekannt sind, sehr intensiv bearbeitet wurden.

### *Extraktivstoffe des Röstkaffees*

Der Extraktgehalt von Kaffee und Kaffe-surrogaten ist zusammen mit andern Daten wichtig für die Beurteilung dieser Genussmittel. Die offizielle Methode des Schweizerischen Lebensmittelbuches stützt sich auf die umfangreichen Untersuchungen von *Pritzker* und *Jungkunz* (1921): Gemahlener Röstkaffee von bestimmter Korngrösse wird kurze Zeit in Wasser gekocht, das verdampfte Lösungsmittel ergänzt und der Extraktgehalt pyknometrisch bestimmt. Neuere



Arbeiten – im Zusammenhang mit der Koffeinbestimmung und der Erfassung von Surrogaten in Kaffeemischungen – stammen von *Helberg* (1933) und *Streuli* (1942). *Thaler* (1955) untersuchte systematisch die Abhängigkeit der Extraktausbeute von Korngrösse, Wassermenge und Extraktionsart (einfaches Auskochen, unter Rückfluss, im Soxhlet, mit Kaffeemaschine usw.). Bei Verwendung grosser Wassermengen (1:130) erhielt er bis zu 37 % Extrakt (siehe auch die Veröffentlichung des gleichen Autors [1957] über Kalt- und Heisswasserextrakt). Nach der offiziellen Methode (10:200) werden im Mittel 25 % Extrakt erhalten, bei Erhöhung der Kaffeemenge (z.B. 20:200) natürlich weniger.

Von der Gesamtheit der wasserlöslichen Stoffe (des Extraktes) sind nur ungefähr zwei Fünftel analytisch genau erfassbar, wie nachfolgende summarische Zusammenstellung zeigt (unter der berechtigten Annahme, dass die angeführten Stoffe zum grössten Teil ins Extrakt übergehen und dieser 25 % des Kaffees ausmacht):

	Mengen in % des Röstkaffees	Mengen in % des Extraktes
Koffein	1,2	4,8
Trigonellin	0,8	3,2
Chlorogensäure	3,5	14,0
Asche	3,7	14,8
		36,8

Ueber den Proteingehalt lassen sich kaum quantitative Angaben machen. Gelegentlich werden noch die Kohlenhydrate (Fehling nach Hydrolyse) bestimmt (15–20 % des Extraktes), doch gibt dies ein völlig falsches Bild. Schon *Kruisheer* [1933] hat festgehalten, «dass unter den Extraktivstoffen des gerösteten Kaffees die Kohlehydrate von sehr untergeordneter Bedeutung sind». Vielleicht werden bei der Ermittlung der «reduzierenden Zucker» einfach die durch Hydrolyse erhaltenen reduzierenden Spaltprodukte der polymeren Bräunungsstoffe erfasst. In diesem Zusammenhang muss noch die Arbeit von *Terrier* (1952/II) erwähnt werden: Er arbeitete eine exakte Methode aus zur Bestimmung zugesetzter Kohlenhydrate in Kaffee-Extrakten. Als Korrektur charakterisierte er die in reinem Extrakt vorhandenen «Zucker» mit gewissen Einschränkungen als Pentosen und gab Mengen von 0,4 bis 1,1 % an (berechnet als Arabinose). Die oben genannte Summe von 36,8 % würde sich damit auf etwa 37,5 % erhöhen.

### 3. Problemstellung und Ueberblick über die eigenen Arbeiten

Das Studium der Literatur zeigt, dass heute eine grosse Zahl von Kaffeeinhaltsstoffen bekannt ist und quantitativ bestimmt werden kann (Koffein, Trigonellin, Chlorogensäure, Aminosäuren und Kohlehydrate im Rohkaffee usw.). Der lösliche Anteil der gerösteten Bohne, der schliesslich als Getränk genossen wird, ist grossenteils noch unbekannt. Neben den genannten Verbindungen sind hier die leicht flüchtigen Aromastoffe ziemlich intensiv bearbeitet worden. Von

den nicht oder schwer flüchtigen Stoffen, soweit sie nicht schon im Rohkaffee vorhanden waren, sind relativ wenige bekannt. Die zunehmende Bedeutung fertiger Kaffee-Extrakte (besonders Trockenextrakte) rechtfertigt es – schon nur aus Gründen der Verfälschungsmöglichkeiten mit Extrakten anderer Röstprodukte – sich in analytischer Hinsicht vermehrt mit den Extraktivstoffen zu befassen. In der Absicht, die stofflichen Verhältnisse unter den nichtflüchtigen Extraktivstoffen des Kaffees besser abzuklären, wurden folgende Gruppen von Stoffen im gerösteten Kaffee genauer bearbeitet:

- in Teil II Die Mineralstoffe
- in Teil III Die Bräunungsstoffe
- in Teil IV Die Isopropylätherperforate.

Das Untersuchungsmaterial setzte sich aus folgenden drei Gruppen zusammen:

- Röstkaffees \*)
- Kaffee-Extrakte (rein und gemischt)
- Kaffee-Ersatzprodukte.

Es wurden also nicht nur reine Kaffeeprodukte, sondern auch Surrogate in die Untersuchungen einbezogen. In einigen Fällen hat die Gegenüberstellung zu interessanten Schlüssen geführt.

### Literatur

- Arzneibuch, deutsches, Ergänzungsbuch, Stuttgart 1953, S. 67.  
*Bauer und Neu, Fette und Seifen* **45**, 229 (1938).  
*Bengis und Anderson, J. Biol. Chem.* **47**, 99 (1932).  
*Ehlers, Deut. Lebensm. Rundschau* **49**, 40 (1953).  
*Gorter, Ann. Chem., Justus Liebig's* **358**, 327 (1908); **359**, 217 und 237 (1908); **372**, 237 (1910); **379**, 110 (1911).  
*Graf, Z. f. angew. Chemie* **14**, 1077 (1901).  
*Griebel, Planta medica* **2**, 67 (1954).  
*Griebel, Z.U.L.* **104**, 173 (1956).  
*Hadorn und Suter, diese Mitt.* **47**, 33 (1956).  
Handbuch der Lebensmittelchemie, Springer, Berlin (1933–1941), Bd. VI.  
*Helberg, diese Mitt.* **24**, 54 (1933).  
*Herndlhofer, Biochem. Z.* **259**, 168 (1933).  
*Herrmann, Pharmazie* **11**, 433 (1956).  
*Högl, Deut. Lebensm. Rundschau* **46**, 243 (1950).  
*Hughes und Smith, J. Soc. Chem. Ind. (London)* **65**, 284 (1946) und **68**, 322 (1949).  
*Kogan et al., Anal. Chem.* **25**, 1118 (1953).  
*Kopp, Dissertation München* (1936).  
*Kruisheer, Z.U.L.* **65**, 275 und 287 (1933).  
*Kuhn, Süddeut. Apoth. Z.* **79**, 434 (1939).

\*) Der Firma Hans Giger & Co., Bern, sei für die grosszügige Ueberlassung der vielen Proben bestens gedankt.

- Letzig, Z.U.L. **91**, 325 (1950).  
 Link, Hippokrates **11**, 3 (1939).  
 Mabrouk und Deatherage, Food Technol. **10**, 194 (1956).  
 Moores und Greninger, Anal. Chem. **23**, 327 (1951).  
 Plücker und Keilholz, Z.U.L. **66**, 200 (1933).  
 Slotta und Neisser, Ber. deut. chem. Ges. **71**, 1991 und 2342 (1938) und **72**, 126 (1939).  
 Staudinger und Reichstein, zit. nach «Handbuch» Bd. VI, Seiten 21, 61, 72.  
 Streuli, diese Mitt. **33**, 167 (1942).  
 Täufel und Thaler, Z.U.L. **69**, 152 (1935).  
 Terrier, diese Mitt. **43**, 307 (I) und 323 (II) (1952).  
 Thaler, Deut. Lebensm. Rundschau **51**, 283 (1955); **53**, 49 (I) und 146 (II) (1957).  
 Underwood und Deatherage, Food Research **17**, 419 und 425 (1952).  
 Würziger, Deut. Lebensm. Rundschau **48**, 189 (1952).  
 Wyler und Högl, diese Mitt. **39**, 351 (1948).  
 Wyler und Högl, Deut. Lebensm. Rundschau **49**, 101 (1953).

## II. Teil Die Mineralstoffe

### 1. Schrifttum

Nach einer Tabelle im «Handbuch» besteht die Kaffeemasche, die 3 bis 5 % der Bohne ausmacht, aus folgenden Bestandteilen:

Kaliumoxyd	51,5 — 55,8 %	Eisenoxyd	0,5 — 1,0 %
Natriumoxyd	—	Schwefelsäure (SO <sub>3</sub> )	3,1 — 4,5 %
Kalziumoxyd	4,1 — 6,2 %	Chlor (Cl)	0,5 — 1,1 %
Magnesiumoxyd	8,2 — 8,9 %	Phosphorsäure (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	10,2 — 11,6 %

In einer älteren Publikation von *Rözsényi* (1913) wird der oben fehlende Wert für Natriumoxyd mit 0,29 % angegeben.

Auffällig ist der hohe Natriumgehalt in der Asche eines kolumbanischen Kaffees, den *Sladden* (1931) mit 16,0 % fand.

*Fabriani* und *Marino* (1940) fanden in der Asche äthiopischen Kaffees die wichtigsten Elemente in folgenden Mengen

Kalium	40,1 %	Eisen	0,13 %
Natrium	3,9 %	Schwefel	3,4 %
Kalzium	2,7 %	Phosphor	5,2 %
Magnesium	3,6 %	Chlor	0,12 %

In Kenya-Kaffee bestimmte *Thorold* (1946) spektrographisch u.a. folgende Elemente (Mengen in % der rohen Bohne):

Kalium	1,1 %	Magnesium	0,2 %
Natrium	0,02 %	Phosphorsäure	0,4 — 0,5 %
Kalzium	0,2 %	Silizium (SiO <sub>2</sub> )	0,1 %

Im allgemeinen wird auf den hohen Kalium- und den relativ niedrigen Natriumgehalt hingewiesen, jedoch nicht widerspruchslös. In dieser Hinsicht interessant ist die alte Veröffentlichung von *Mayrhofer* (1890): Der Autor stellte fest, dass in Kaffeeasche die Kaliummenge das 50- bis 200fache der Natriummenge beträgt, in der Asche von Surrogaten jedoch bloss das 2- bis 30fache. Als qualitative Prüfung forderte er, dass Kaffeeasche die Bunsenflamme nicht gelb färben dürfe.

*Suter* und *Hadorn* (1960) haben die Natriumbestimmung in zwei Kaffee-Extrakten flammenphotometrisch unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Sie fanden 0,06 und 0,015 ‰ im Extrakt.

## 2. Gehalt des Kaffees an Natrium

Die Zusammenstellung der zugänglichen Literatur lässt auf eine intensive Bearbeitung der Kaffeeasche schliessen. Besonders ihr Gehalt an Spurenelementen fand in den letzten zwei Jahrzehnten viel Interesse, und es schien uns deshalb von vornherein wenig aussichtsreich, hiezu ohne starke Spezialisierung einen neuen Beitrag zu leisten. Wertvoll wäre hingegen eine rasche Unterscheidungsmöglichkeit von Bohnenkaffee und Surrogaten anhand der Aschen, besonders im Hinblick auf den Nachweis von Ersatzprodukten in Extrakten. Nun wurde oben verschiedentlich der niedrige Natriumgehalt von Kaffee hervorgehoben, und es soll diesem Punkt deshalb in den folgenden Darlegungen besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden.

### *Feuchtigkeit und Aschegehalt*

Der Natriumgehalt kann auf den Gesamtkaffee, auf den Extrakt oder auf die Asche bezogen werden. Da hierbei die Feuchtigkeit des Produktes und der Aschegehalt eine Rolle spielen, seien zunächst einige Worte über diese Werte gesagt.

Die frisch gerösteten Kaffeeproben zeigten sehr niedrige Werte für die Feuchtigkeit (ca. 1,3 bis 2,1 ‰), was den Angaben in der Literatur entspricht. Nicht wesentlich höher waren die Zahlen bei den Extrakten, nämlich, mit zwei Ausnahmen (6,3 und 7,3 ‰), zwischen 1,2 und 3,6 ‰. Bei den Ersatzprodukten handelte es sich um alte, meist mehrjährige Muster, die relativ viel Feuchtigkeit aufgenommen hatten. Bei frischen Proben dürfte die Feuchtigkeit niedriger sein. Die Aschegehalte der von uns untersuchten Röstkaffees bewegten sich zwischen 3,6 und 4,5 ‰ (Literatur 3 bis 5 ‰). Die reinen Kaffee-Extrakte des Handels ergaben fast durchwegs weniger Asche, als auf Grund obiger Zahlen zu erwarten war, nämlich

12 Extrakte	8,1 — 11,5 ‰
1 Extrakt	14 ‰
6 Extrakte (koffeinfrei)	8,85 — 12,5 ‰

(zu erwarten: ca. 12 — 16 ‰).

Die koffeinfreien ergaben stets mehr Asche als die entsprechenden koffeinhaltigen Fabrikate. Dieser Befund leuchtet ohne weiteres ein: Wenn nämlich das Koffein und die damit extrahierten Komponenten wegfallen, so muss der prozentuale Aschegehalt entsprechend ansteigen. Zwei deklarationsgemäss gleich zusammengesetzte Mischextrakte (je ca. 25 % Kaffee- und Zichorienextrakt, 50 % Kohlehydrate) hatten nur 2,55 bzw. 2,8 %, ein dritter Mischextrakt aus Bohnenkaffee, Zichorie und Obstkaffee hingegen 9,1 % Asche.

Der Aschegehalt der reinen Kaffee-Extrakte ist vermutlich deshalb so niedrig, weil bei industrieller Extraktion die Ausbeute wesentlich höher ist als im Laborversuch, wodurch die prozentuale Aschemenge entsprechend abnimmt.

Die Aschen der Kaffees und Extrakte waren in Säure völlig löslich. Bei sämtlichen Ersatzprodukten wurde noch der säureunlösliche Anteil bestimmt. Dieser betrug bei Zichorienkaffee und Röstgut aus Zuckerrübenschnitzeln rund 20 bis 40 % und bestand wohl vorwiegend aus Sand und Ton. Für Einzelheiten wird auf die Tabellen verwiesen. Der untersuchte Kaffeezusatz aus Zucker zeigte den sehr geringen Aschegehalt von 0,02 % (siehe Tabelle 1).

*Tabelle 1*  
*Aschegehalte*

Produkt	Extraktgehalt in %	Asche Nr.	Asche in %	
			total	säureunlöslich
Röstkaffee 1	23,8	1	4,1	
Extrakt daraus		13	14,8	
Röstkaffee 2	22,5	2	3,9	
Extrakt daraus		12	13,5	
Reinextrakt (100 <sup>0</sup> /oig) 1		8	10,4	
Reinextrakt (100 <sup>0</sup> /oig) 2		16	10,3	
Reinextrakt (100 <sup>0</sup> /oig) 3		9	11,3	
Reinextrakt (100 <sup>0</sup> /oig) 4		10	12,3	
Reinextrakt (100 <sup>0</sup> /oig) 5		4	13,0	
Reinextrakt (100 <sup>0</sup> /oig) 6		11	10,5	
Extrakt (50 <sup>0</sup> /oig) 1		15	11,3	
Extrakt (50 <sup>0</sup> /oig) 2		14	7,0	
Mischextrakt		17	3,9	
Zichorienkaffee	59,2	3	7,1	3,1
Extrakt daraus		18	4,9	
Feigenkaffee		5	4,9	1,1
Zuckerrübenschnitzel		7	10,3	5,5
Zusatz aus Zucker		6	0,02	

*Der qualitative Nachweis des Natriums* (und einiger weiterer Elemente) wurde mit einem Spektrographen (Medium Quartz Spectrograph, Size E 408, Adam Hilger, London) geführt (siehe Tabelle 2).

*Tabelle 2*  
*Auswertung der Spektrogramme*

2. Serie auf panchromatischer Platte Ilford R. 50  
(speziell für Natriumnachweis)

Produkt	Asche Nr.	Na-Linien (m $\mu$ )	
		330,2	589,0 589,6
Röstkaffee 1	1	—	+
Extrakt daraus	13	—	+
Röstkaffee 2	2	—	+
Reinextrakt (100 $\%$ oig) 1	8	+	++
Reinextrakt (100 $\%$ oig) 3	9	—	+
Mischextrakt	17	+	+++
Zichorienkaffee	3	++	+++
Feigenkaffee	5	++	+++
Zuckerrübenschnitzel	7	++	+++
Blindprobe (Lösungsmittel)		—	+

+ : schwach positiv  
++ : stark positiv  
+++ : sehr stark positiv  
— : eindeutig fehlend

Der Ueberblick zeigt, dass in reinem Kaffee nur die letzten Linien des Natriums ansprechen, jedoch auch diese nur schwach. Bei Zichorienkaffee, Feigenkaffee und gerösteten Zuckerrübenschnitzeln treten alle Linien sehr stark hervor, ebenso bei einem «gemischten» Extrakt.

*Die quantitative Bestimmung von Natrium* in den genannten Produkten wurde auf flammenphotometrischem Wege vorgenommen (Tabellen 5, 6 und 7). Zur Ergänzung wurden auch die Werte für Kalium bestimmt. Zur besseren Uebersicht seien die gefundenen Natriumgehalte summarisch zusammengefasst (Tabelle 3). Ueber die Methodik der Bestimmung siehe Abschnitt 4 und *Herrmann* (1956).

Von den vierundzwanzig untersuchten Kaffees hatten einundzwanzig einen Natriumgehalt (bezogen auf die Asche) von unter 1 ‰; die übrigen drei überstiegen 2 ‰ nicht. Der Gehalt an diesem Element ist somit sehr niedrig und hält sich, mit wenigen Ausnahmen, an relativ enge Grenzen. Dabei ist zu beachten, dass Proben aus allen wichtigen Produktionsgebieten vertreten waren. Die drei untersuchten Robusta-Sorten (aus Sumatra, Elfenbeinküste, Angola) hielten sich, vielleicht zufällig, an der untersten Grenze (rund 0,2 ‰). Nun zu den deklarationsgemäss reinen Kaffee-Extrakten: Zwölf von den neunzehn Produkten hielten sich im Natriumgehalt ihrer Aschen an die bei Bohnenkaffee beob-

*Tabelle 3*  
*Summarische Zusammenfassung der Natriumgehalte*

Produkte	Natriumgehalt (als Na) in ‰ der Asche (bei den Ersatzprodukten in ‰ der HCl-löslichen Asche)
7 Bohnenkaffees	unter 0,2
10 Bohnenkaffees	0,2—0,5
4 Bohnenkaffees	0,5—1,0
3 Bohnenkaffees	über 1,0 (bis 1,78)
1 Reinextrakt	unter 0,2
4 Reinextrakte	0,2—0,5
7 Reinextrakte	0,5—2,0
2 Reinextrakte	3,4 bzw. 4,2
2 Reinextrakte	5,25 bzw. 7,1
1 Reinextrakt	11,2
1 Reinextrakt	22,3
1 Reinextrakt	83,4
2 Mischextrakte (Kaffee, Zichorie, Kohlehydrate)	36,5 bzw. 47,7
1 Mischextrakt (Kaffee, Zichorie, Obstkaffee)	50,8
6 Zichorienkaffees	52,6—72,6
3 Feigenkaffees	23,2—64,4
2 Malzkaffees	3,95 bzw. 4,3
2 Muster geröstete Zuckerrübenschnitzel	68,0 bzw. 80,8
1 Muster geröstete Obsttrester	3,5
1 Muster geröstete Birnentrester	6,4

achtete Grenze (ca. 2 ‰), bei vier weiteren lag er wesentlich höher (bis ca. 7 ‰), bei einem stieg er auf 11 ‰, bei einem weiteren sogar auf 22 ‰, währenddem ein einziger Extrakt mit 83 ‰ Natrium in der Asche völlig aus der Reihe fiel. Besonders bei den drei letztgenannten Produkten lag die Vermutung nahe, dass sie einen nicht deklarierten Zusatz enthielten. Eine Erhebung bei den Herstellerfirmen ergab in der Folge, dass kein Zusatz von Surrogaten vorlag. Der hohe Natriumgehalt war jedoch durch technische Operationen (Neutralisation zu saurer Extrakte, Behandlung des Extraktionswassers) bedingt. Damit kann festgestellt werden, dass auch bei Kaffee-Extrakten ein erhöhter Natriumgehalt natürlicherweise nicht vorkommt.

Unter den Aschen der untersuchten Ersatzprodukte wiesen diejenigen von Zichorien, Feigen und Zuckerrübenschnitzeln relativ hohe Natriumgehalte auf (23—80 ‰); bei Malzkaffee und Obsttrester lagen die Zahlen wesentlich tiefer

(3,5—6,4 ‰). Die bei den drei Mischextrakten bestimmten Werte waren erwartungsgemäss viel höher als diejenigen der meisten Reinextrakte.

Nach diesen Untersuchungen stellt sich die Frage: Kann in Kaffee-Extrakten auf Grund des Natriumgehaltes der Verschnitt mit Ersatzprodukten nachgewiesen werden? Die Frage ist zu bejahen. Die Anzahl der untersuchten Kaffeeproben war genügend gross, und eine Verallgemeinerung des Ergebnisses ist somit zulässig. Auch wenn vereinzelt, hier nicht berücksichtigte Kaffeesorten einen etwas höheren Natriumgehalt als 2 ‰ (bezogen auf die Asche) aufweisen würden, so könnten die Werte des wichtigsten Ersatzproduktes Zichorie (rund 50—70 ‰) sicher nicht erreicht werden. Eine Einschränkung muss in bezug auf die beiden Surrogate Malzkaffee und Obsttrester gemacht werden: Hier liegen die Werte für Na in den ungünstigsten Fällen nur etwa zwei- bis dreimal so hoch wie die höchsten Werte von Bohnenkaffee.

Bei Malzkaffee ist jedoch auch der Kaliumgehalt recht niedrig, was bei der Analyse auffallen muss. Geröstete Obsttrester geben sehr geringe Extraktausbeute, so dass sie in Friedenszeiten kaum als Kaffee-Ersatz in Frage kommen. Sie verhalten sich auch sonst analytisch stark verschieden. Die folgende Uebersicht (Tabelle 4) zeigt auf alle Fälle, dass das Natrium-Kaliumverhältnis in der Kaffeeasche sich im Mittelwert ausserordentlich stark von demjenigen der wichtigen Ersatzprodukte unterscheidet und darum analytisch sehr wohl verwendbar ist.

*Tabelle 4*  
*Verhältnis Natrium-Kalium bei verschiedenen Röstprodukten*

Natrium = 1 gesetzt

Produkt	Mittelwerte		
	Na in ‰ der Asche	K	Na : K
Bohnenkaffee	0,48	412	1 : 860
Mischextrakte (siehe Tab. 6)	45	371	1 : 8,2
Zichorie	58	293	1 : 5,2
Feigenkaffee	47	281	1 : 6,0
Malzkaffee	4,2	182	1 : 43
Geröstete Zuckerrübenschnitzel	74	282	1 : 3,8
Geröstete Obsttrester	5	359	1 : 72



Tabelle 5  
Asche-, Natrium- und Kaliumgehalt in Röstkaffee

Sorte und Herkunft (bei den nicht mit «Robusta» bezeichneten Kaffees handelt es sich um «Arabica»-Sorten)	Nr.	Feuchtigkeit in %			Asche in % der Trockensubstanz			Natrium (als Na) in ‰ der Asche			Kalium (als K) in ‰ der Asche		
		Bestim- mungen	Mittel- wert		Bestim- mungen	Mittel- wert		Bestim- mungen	Mittel- wert		Bestim- mungen	Mittel- wert	
Porto Rico, gewaschen	1	1,5	1,6	1,55	4,07	4,11	4,09	0,68	0,70	0,69	422,2	426,8	424,5
Mexiko Bella, gewaschen	2	2,0	2,1	2,05	4,12	4,11	4,1	0,23	0,23	0,23	423,3	420,2	421,7
Ecuador Extra Superior	3	1,51	1,45	1,48	4,32	4,32	4,32	0,52	0,55	0,54	453,7	453,4	453,5
Haiti XXX	4	1,62	1,65	1,63	4,15	4,04	4,10	1,08	1,20	1,14	424,5	419,5	422,0
Haiti, gewaschen	5	2,05	2,19	2,12	4,16	4,21	4,18	0,32	0,34	0,33	409,1	408,7	409,0
Cuba flach Typ Y	6	1,34	1,40	1,37	4,46	4,57	4,51	0,46	0,44	0,45	440,6	428,6	434,6
Guatemala Naragogype	7	1,63	1,94	1,78	4,01	4,03	4,02	0,33	0,32	0,33	415,3	404,3	410,0
Guatemala Zardetto, gewaschen	8	2,01	1,91	1,96	3,73	3,77	3,75	<0,2	0,2	<0,2	418,5	413,8	416,0
Salvador Santa Lucia, gewaschen	9	1,88	1,96	1,92	3,81	3,63	3,72	<0,2	0,2	<0,2	409,5	405,9	407,0
San Domingo, gewaschen	10	1,90	1,60	1,75	3,80	3,64	3,72	0,73	0,67	0,70	401,5	409,2	405,5
Columbia, gewaschen	11	2,03	2,04	2,04	3,87	3,93	3,90	<0,2	<0,2	<0,2	397,8	409,0	403,5
Costa Rica Windmill, gewaschen	12	1,95	2,04	2,0	3,67	3,82	3,75	0,22	0,22	0,22	408,3	391,6	400,0
Santos Fancy Baroda	13	2,08	2,09	2,09	3,96	4,06	4,01	<0,2	<0,2	<0,2	386,6	381,1	383,8
Santos Extra Preim *)	14	—	—	—	3,96	3,88	3,92	<0,2	<0,2	<0,2	400,7	414,8	407,7
Novo Redondo *)	15	—	—	—	3,78	3,62	3,70	0,22	0,26	0,24	388,3	386,7	387,5
Honduras **)	16	—	—	—	3,92	3,99	3,95	0,31	0,29	0,30	391,1	389,8	390,5
Madagascar Kouillou, gewaschen	17	1,4	1,3	1,35	3,83	3,63	3,73	1,69	1,88	1,78	440,1	430,9	435,4
Côte d'Ivoire Robusta	18	1,53	1,67	1,60	4,10	4,24	4,17	<0,2	<0,2	<0,2	436,6	431,6	434,0
Tanganjika A, gewaschen	19	2,08	2,16	2,12	3,80	3,50	3,65	0,41	0,45	0,43	411,8	412,6	412,4
Mokka Harrar	20	2,24	2,29	2,26	3,83	3,89	3,86	0,21	0,21	0,21	400,4	403,2	401,5
Mokka Sanani *)	21	—	—	—	4,02	4,02	4,02	1,69	1,67	1,68	388,5	383,3	385,8
Angola Robusta **)	22	—	—	—	3,88	3,95	3,91	<0,2	<0,2	<0,2	399,3	395,2	397,2
Sumatra Robusta	23	1,7	1,9	1,8	4,41	4,38	4,40	0,21	0,24	0,22	430,2	421,5	426,0
Malabar AA monsooned	24	1,50	1,64	1,57	3,61	3,61	3,61	0,59	0,58	0,58	415,4	411,1	413,3

\*) alte Muster } vor dem Zerkleinern vorgetrocknet  
 \*\*) rohe Muster }

Tabelle 6  
Asche-, Natrium- und Kaliumgehalt in Kaffee-Extrakten

Extrakt	Nr.	Feuchtigkeit in %		Asche in % der Trockensubstanz			Natrium (als Na) in ‰ der Asche			Kalium (als K) in ‰ der Asche		
		Bestim- mungen	Mittel- wert	Bestim- mungen	Mittel- wert		Bestim- mungen	Mittel- wert		Bestim- mungen	Mittel- wert	
Reinextrakt	1	2,1 2,1	2,1	10,3 9,9	9,95		3,8 4,6	4,2		457,2 —	457,2	
Reinextrakt	2	1,2 1,2	1,2	9,9 10,0	10,1		23,0 21,6	22,3		427,5 435,7	431,5	
Reinextrakt	3	6,2 6,4	6,3	10,2 10,8	10,5		0,44 0,40	0,42		424,7 —	424,7	
Reinextrakt	4	3,1 3,3	3,2	10,7 10,8	10,75		0,76 0,72	0,74		455,9 467,5	461,5	
Reinextrakt	5	3,3 3,4	3,35	10,0 10,5	10,25		<0,2 <0,2	<0,2		453,4 453,5	453,4	
Reinextrakt	6	2,8 2,9	2,85	8,0 8,2	8,1		0,79 0,80	0,80		450,1 446,0	448,0	
Reinextrakt	7	2,6 2,7	2,65	8,5 8,7	8,6		0,66 0,59	0,63		422,2 413,5	417,0	
Reinextrakt	8	3,0 3,0	3,0	10,1 9,7	9,9		0,77 0,85	0,81		468,0 468,7	468,3	
Reinextrakt	9	2,2 2,2	2,2	9,9 9,7	9,8		0,66 0,66	0,66		430,1 416,0	423,0	
Reinextrakt	10	2,8 3,0	2,9	9,5 9,4	9,45		0,30 0,30	0,30		448,0 455,3	451,7	
Reinextrakt	11	7,2 7,4	7,3	10,1 9,5	9,8		0,34 0,40	0,37		434,0 445,0	439,5	
Reinextrakt	12	1,6 1,5	1,55	14,2 13,8	14,0		83,2 83,5	83,35		387,5 395,6	391,0	
Reinextrakt	13	2,8 2,9	2,85	11,4 11,6	11,5		0,55 0,56	0,56		480,8 478,1	479,5	
Reinextrakt, koffeinfrei	14	2,5 2,5	2,5	11,3 11,1	11,2		5,1 5,4	5,25		442,1 440,0	441,0	
Reinextrakt, koffeinfrei	15	3,1 3,1	3,1	12,2 12,8	12,5		7,1 7,1	7,1		454,9 437,0	446,0	
Reinextrakt, koffeinfrei	16	3,4 3,3	3,35	11,8 11,9	11,85		0,38 0,36	0,37		465,8 469,4	467,5	
Reinextrakt, koffeinfrei	17	1,8 1,7	1,75	10,9 11,1	11,0		3,38 3,43	3,40		459,9 447,5	453,2	
Reinextrakt, koffeinfrei	18	3,6 3,6	3,6	8,7 9,9	8,85		11,1 11,3	11,2		413,5 425,9	419,0	
Reinextrakt, koffeinfrei	19	2,5 2,5	2,5	9,7 10,1	9,9		0,59 0,61	0,60		443,4 448,4	446,0	
Mischextrakt (Kaffee, Zichorie, Kohlehydrate)	1	1,7 1,9	1,8	2,5 2,6	2,55		37,3 35,6	36,4		373,0 370,1	371,6	
Mischextrakt (Kaffee, Zichorie, Kohlehydrate)	2	2,5 2,5	2,5	2,8 2,8	2,8		48,8 46,7	47,7		358,9 356,1	357,5	
Mischextrakt (Kaffee, Zichorie, Obstkaffee)	3	1,9 1,6	1,75	9,0 9,2	9,1		50,8 50,8	50,8		386,0 383,4	384,7	

Tabelle 7  
Asche-, Natrium- und Kaliumgehalt in einigen Kaffeesurrogaten

Produkt	Nr.	Feuchtigkeit in %			Asche in % der Trockensubstanz total HCl-löslich				Natrium (als Na) in ‰ der HCl-löslichen Asche			Kalium (als K) in ‰ der HCl-löslichen Asche				
		Bestim- mungen	Mittel- wert		Bestim- mungen	Mittel- wert	Bestim- mungen	Mittel- wert	Bestim- mungen	Mittel- wert	Bestim- mungen	Mittel- wert				
Zichorie	1	5,11	5,08	5,10	5,78	5,73	5,75	4,95	4,87	4,91	53,21	51,95	52,58	314,0	313,8	313,9
Zichorie	2	5,78	5,80	5,79	4,66	4,84	5,94	4,40	4,30	4,35	54,35	53,04	53,70	315,0	313,4	314,2
Zichorie	3	4,68	4,63	4,65	7,48	7,52	7,50	4,99	5,03	5,01	54,12	52,58	53,35	270,7	268,2	269,5
Zichorie	4	6,00	5,40	5,70	5,58	6,20	4,75	5,10	5,18	5,14	73,29	71,96	72,62	302,4	295,2	298,5
Zichorie	5	7,10	6,78	6,94	6,72	6,66	6,69	5,40	5,40	5,40	56,59	58,19	57,39	274,5	278,0	276,2
Zichorie	6	6,40	6,42	6,41	6,77	7,38	7,07	4,85	4,86	4,85	59,21	60,62	59,91	286,6	285,0	285,8
Feigenkaffee	1	5,57	5,41	5,49	6,62	6,69	6,65	4,93	4,01	4,87	55,75	54,85	55,30	289,4	285,2	287,3
Feigenkaffee	2	6,49	6,53	6,51	4,64	4,70	4,67	4,12	4,18	4,15	23,35	23,00	23,17	304,8	300,2	302,5
Feigenkaffee	3	5,39	5,56	5,47	4,35	4,12	4,23	3,82	3,73	3,77	63,57	65,19	64,38	254,3	255,1	254,7
Malzkaffee	1	5,57	5,35	5,46	2,42	2,47	2,45	1,63	1,56	1,60	4,40	4,23	4,31	189,9	188,8	189,3
Malzkaffee	2	3,66	3,94	3,80	2,57	2,59	2,58	1,76	1,65	1,70	3,81	4,10	3,95	170,0	183,1	176,5
Geröstete Zuckerrüben- schnitzel	1	7,40	7,63	7,52	8,52	8,34	8,43	6,53	6,57	6,55	80,94	80,73	80,83	289,1	288,3	288,7
Geröstete Zuckerrüben- schnitzel	2	4,25	4,23	4,24	11,46	11,53	11,50	6,06	6,23	6,15	68,92	67,05	67,98	284,3	266,2	276,2
Geröstete Obsttrester	1	5,10	5,23	5,17	2,27	2,13	2,20	2,00	2,15	2,07	3,53	3,47	3,50	431,1	431,4	431,2
Geröstete Birnentrester	2	4,81	4,80	4,80	1,85	1,55	1,70	1,54	1,31	1,42	6,13	6,68	6,40	265,7	310,5	288,0

### 3. Spurenelemente in Kaffee

Mit diesen haben wir uns nur ganz kurz befasst und begnügen uns mit der Wiedergabe einiger Tabellen, da die Kenntnis der Werte doch einiges Interesse bieten kann.

Tabelle 8 zeigt eine Zusammenstellung von Werten aus der uns zugänglichen Literatur.

Mit dem bereits erwähnten Quarzspektrographen von Adam Hilger, London, wurden einige orientierende Aufnahmen vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9, die eine Auswertung von Bild 1 darstellt, zusammengestellt. Auch hier zeigt sich der geringe Natriumgehalt der Kaffeemasche deutlich. In der Asche von Kaffee-Extrakten war er, wie erwähnt in einigen Fällen nachweisbar.

Deutlich positiv ist der Befund in allen Surrogaten (am schwächsten im Zusatz aus Zucker).

*Tabelle 8*  
*Literaturzusammenstellung über das Vorkommen*  
*von Spurenelementen im Kaffee*

Element	p.p.m. (= mg/kg)	Autor
Aluminium (Rohkaffee)	0,3	<i>Thorold</i> (1946)
Barium (Rohkaffee)	5—24	<i>Thorold</i> (1946)
Blei (Rohkaffee)	0,2—0,6	<i>Thorold</i> (1946)
Bor (Rohkaffee)	110	<i>Patridge</i> (1927)
Bor (Rohkaffee)	4—5	<i>Thorold</i> (1946)
Chrom (Rohkaffee)	0,2—0,3	<i>Thorold</i> (1946)
Eisen (Rohkaffee)	26—60	<i>Thorold</i> (1946)
Fluor (Rohkaffee)	ohne Angabe	<i>Mayrhofer et al.</i> (1952)
Jod (Röstkaffee)	80	<i>v. Fellenberg</i> (1924)
Kobalt (Rohkaffee)	0,03—0,05	<i>Sylvester et al.</i> (1940)
Kupfer (Rohkaffee)	20—32	<i>Thorold</i> (1946)
Kupfer (Röstkaffee)	13—43	<i>Streuli und Bürgin</i> (1936)
Kupfer (Aufguss)	0	<i>Streuli und Bürgin</i> (1946)
Kupfer (Rohkaffee)	14	<i>Schwaibold und Nagel</i> (1939)
Kupfer (Röstkaffee)	11	<i>Schwaibold und Nagel</i> (1939)
Kupfer (Rohkaffee)	8—20	<i>Taylor</i> (1949)
Kupfer (Röstkaffee)	10—22	<i>Taylor</i> (1949)
Kupfer (Extrakt)	15—30	<i>Taylor</i> (1949)
Lithium	ohne Angabe	<i>Guelbenzu et al.</i> (1946)
Mangan (Rohkaffee)	20—27	<i>Thorold</i> (1946)
Mangan (Rohkaffee)	8—54	<i>Bertrand und Silberstein</i> (1954)
Rubidium (Rohkaffee)	200	<i>Thorold</i> (1946)
Rubidium (Rohkaffee)	45,7	<i>Bertrand</i> (1952)
Rubidium (Rohkaffee)	9—141	<i>Bertrand</i> (1954)
Silber (Rohkaffee)	0—0,02	<i>Thorold</i> (1946)
Strontium (Rohkaffee)	15—20	<i>Thorold</i> (1946)
Titan	ohne Angabe	<i>Guelbenzu et al.</i> (1946)
Zink (Rohkaffee)	5,5	<i>Schwaibold und Nagel</i> (1939)
Zink (Röstkaffee)	14,0	<i>Schwaibold und Nagel</i> (1939)

*Tabelle 9*  
*Auswertung der Spektrogramme*

1. Serie auf Platte Ilford N. 50

Produkt	Asche Nr.	Nachgewiesene Elemente										
		Na	K	Ca	Mg	P	Fe	Al	Si	Ti	Cu	Mn
Röstkaffee 1	1	—	+	+	+	+	+	(+)	—	(+)	+	+
Extrakt daraus	13	—	+	+	+	+	+	—	—	—	+	—
Röstkaffee 2	2	—	+	+	+	+	+	(+)	—	(+)	+	+
Extrakt daraus	12	—	+	+	+	+	+	—	—	—	+	—
Reinextrakt (100 <sup>0</sup> /oig) 1	8	(+)	+	+	+	+	+	—	—	—	+	—
Reinextrakt (100 <sup>0</sup> /oig) 2	16	(+)	+	+	+	+	+	—	—	—	+	(+)
Reinextrakt (100 <sup>0</sup> /oig) 3	9	—	+	+	+	+	+	—	—	—	+	—
Reinextrakt (100 <sup>0</sup> /oig) 4	10	—	+	+	+	+	+	—	—	—	+	—
Reinextrakt (100 <sup>0</sup> /oig) 5	4	(+)	+	+	+	+	+	(+)	+	(+)	+	+
Reinextrakt (100 <sup>0</sup> /oig) 6	11	—	+	+	+	+	+	—	—	—	+	—
Extrakt (50 <sup>0</sup> /oig) 1	14	—	+	+	+	+	+	—	—	—	+	(+)
Extrakt (50 <sup>0</sup> /oig) 2	15	(+)	+	+	+	+	+	—	—	—	+	(+)
Mischextrakt	17	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+	(+)
Zichorienkaffee	3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Extrakt daraus	18	+	+	+	+	+	+	+	+	(+)	+	+
Feigenkaffee	5	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Zuckerrübenschnitzel	7	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	(+)
Zusatz aus Zucker	6	(+)	—	+	+	+	+	+	+	(+)	+	—
Blindprobe (Lösungsmittel)		—	—	+	+	—	—	—	—	—	(+)	—

+ : eindeutig vorhanden  
— : eindeutig abwesend  
(+): Nachweis unsicher

Aluminium, Silizium und Titan, deren Linien in den meisten Surrogat-  
aufgüssen deutlich sichtbar wurden, fehlen praktisch vollständig im Kaffee-  
Extrakt; offenbar verbleiben sie im Kaffeesatz. Bei Mangan ist der Unterschied  
nicht so deutlich.

Spezielle Beachtung wurde in der Literatur dem Rubidiumgehalt der Kaffee-  
bohne geschenkt. *Bertrand* (1954) fand in 23 verschiedenen Mustern 9 bis 141  
ppm, mit einem Durchschnitt von 40 ppm. In 160 Pflanzenarten (Samen) der  
französischen Flora ergab sich jedoch nur ein Durchschnitt von 10 ppm. Wir  
haben bei unserer kurzen Bearbeitung auf Rubidium nicht speziell geprüft.

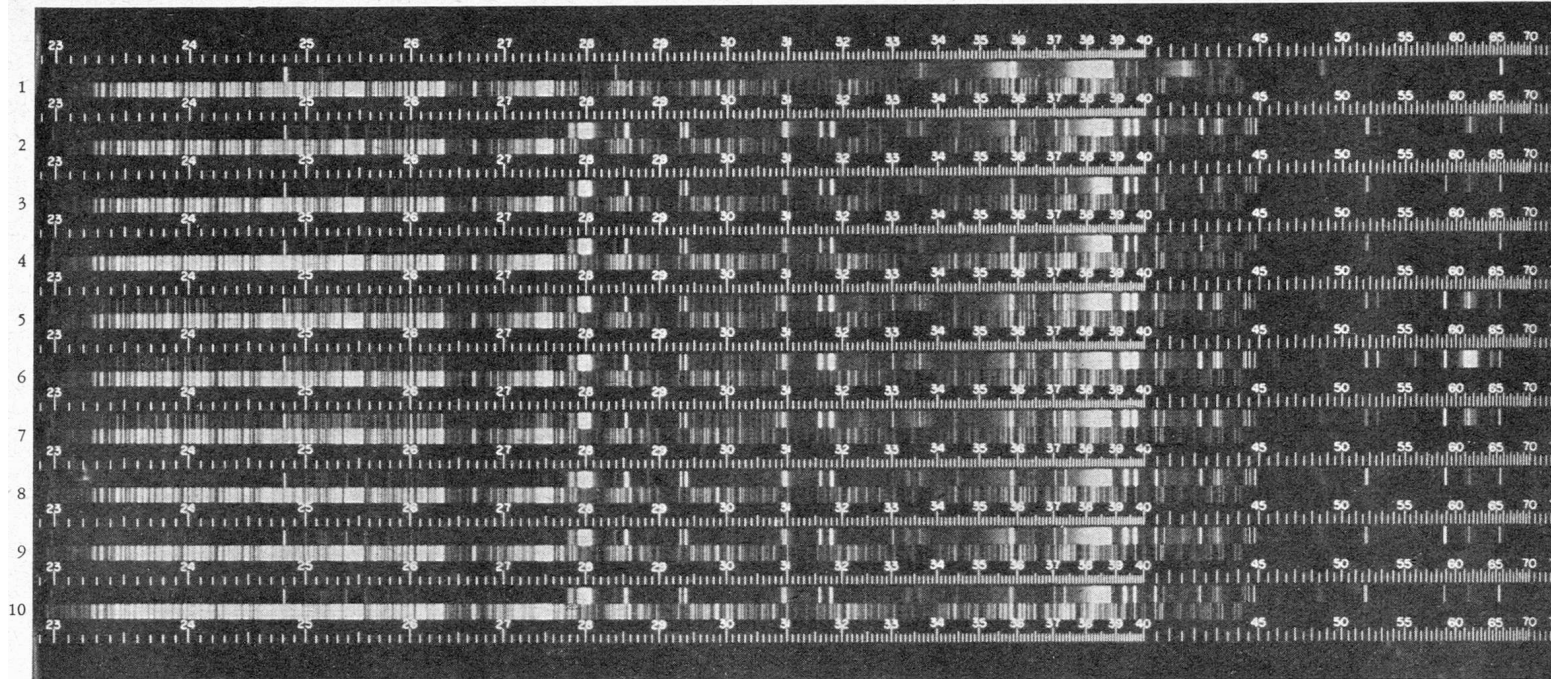


Bild 1  
 Spektrogramme  
 (vergl. Text und Tabelle 2)

Anordnung (von oben nach unten): Skala, Analysenspektrum, Eisenspektrum

- |                             |                         |
|-----------------------------|-------------------------|
| 1. Blindprobe               | 6. Feigenkaffee         |
| 2. Röstkaffee 1             | 7. Zuckerrübenschnitzel |
| 3. Röstkaffee 2             | 8. Reinextrakt 1        |
| 4. Extrakt aus Röstkaffee 1 | 9. Mischextrakt         |
| 5. Zichorienkaffee          | 10. Reinextrakt 2       |

## 4. Experimentelles

### *Spektrographische Methodik*

Die Spektrographie eignet sich besonders gut, wenn man sich einen Ueberblick über die in einem Lebensmittel vorhandenen Elemente, vor allem diejenigen metallischer Art, verschaffen will. Zur Verfügung stand ein Hilger Medium Quartz-Spektrograph \*).

Zur allgemeinen Orientierung dienen die Werke von *Seith* und *Ruthardt* (1944), *Twyman* (1941), *Brode* (1945), zur qualitativen Auswertung der Spektren dienen ausserdem die Tabellen von *Gerlach* und *Riedl* (1942).

Anwendung fand die sog. «Porous-Cup-Methode» (*Feldman* [1949], *Wilska* [1951]), die uns besonders geeignet für Lebensmittelaschen erschien \*\*). Da auf unserem Gebiete diese Methode unseres Wissens in der Schweiz noch nicht beschrieben wurde, halten wir eine kurze Darstellung derselben für zweckmässig.



Obere Elektrode

Länge 25 mm  
Dicke 5 mm  
Wandstärke 1 mm  
Bodendicke 0,6 mm

Bild 2  
Elektroden für die Spektrographie  
(Längsschnitte)



Untere Elektrode

Länge 25 mm  
Dicke 5 mm

\*) Medium Quartz Spectrograph, Size E. 408 der Firma Adam Hilger Ltd., London.

\*\*\*) Herrn Dr. *Marc Potterat*, Bern, danken wir speziell für die wertvollen praktischen Hinweise bei Beginn der Arbeiten.

### Die Porous-Cup-Methode

Die obere Elektrode, die zur Aufnahme der als salpetersaure Lösung vorliegenden Asche dient, hat die Form eines Hohlzylinders mit sehr dünnem Boden (Masse siehe Bild 2), die untere ist eine normale Gegenelektrode (kegelstumpfförmig). Diese Elektroden werden eigens auf einer Kleindrehbank aus Spektralkohlestäben \*) zugeschnitten. Die verwendete Kohle hat eine gute Saugfähigkeit; die Aschelösung diffundiert somit leicht durch den Boden der Elektrode und wird durch die angelegte Hochspannung verfunkt.

Für die Aufnahme der Spektren dienten Spezialphotoplatten für Spektrographie \*\*). Die Auswertung des Spektrogramms geschah mit einem Komparator eigener Konstruktion mit starker Vergrößerung, der es erlaubt, Analysen- und Testplatte nebeneinander auf den Tisch zu projizieren. Zunächst wurden Spektren der wichtigsten Elemente und einer Anzahl der zu erwartenden Spurenelemente angefertigt. Diese konnten später mit den Analysenspektren verglichen werden. Von folgenden Elementen (als Nitrate oder Chloride) wurden 0,1 und 0,01 M-Lösungen in 20/oiger Salpetersäure hergestellt:

Al Ba Ca Cd Co Cs Cu Fe K Li Mg Mn Mo Na Ni P (als Phosphat)  
Pb Rb Sb Si Sr Ti V Zn.

Als Leitspektrum (d.h. zur genauen Lokalisierung der Analysenlinien) bewährte sich ganz allgemein dasjenige von Eisen (Ausführung mit zwei Elektroden aus reinstem Eisen). Zweckmässig ist auch das R.U.-Powder \*\*\*) , ein Pulver, welches die «letzten Linien» sehr zahlreicher Elemente erscheinen lässt. Zur groben Orientierung wurde jeweils die Wellenlängenskala (200—1000 m $\mu$ ) auf die Platte geworfen. Die Reihenfolge der einzelnen Handhabungen wird nachfolgend an einem Beispiel erläutert:

1. Schlitten einstellen (enthält die Photplatte)
2. Wellenlängenskala belichten (10 Sekunden)
3. Kohleelektroden einspannen und leer vorfunken (10 Sekunden, 10 KV)
4. Lochblende \*\*\*\*) einstellen (Loch 1)

---

\*) Spektralkohle-Stäbe RW-Spektral II (200×5 mm) der Ringsdorff-Werke GmbH, Bad Godesberg/Mehlem.

\*\*\*) Photoplatten Ilford N. 50 und R. 50 (9×24 cm) der Firma Ilford Ltd., London.

\*\*\*\*) R. U. Powder developed at the Research Lab of the General Electric Co. Sole distributors Johnson, Matthey & Co. Ltd., 13/83 Hatton Garden, London E.C. 1.

\*\*\*\*\*) Die über dem Spalt angebrachte Lochblende erlaubt es, ohne Verschiebung der Photplatte drei verschiedene Spektren darauf anzubringen. So ist eine auch noch so geringe seitliche Verschiebung ausgeschlossen und eine absolute Vergleichbarkeit der Spektren gewährleistet.



5. 0,1 ml der 0,1 M-Lösung einfüllen und funken (30 – 45 Sekunden)
6. Lochblende auf Loch 2
7. Eisenelektroden einspannen und 10 Sekunden funken
8. Lochblende auf Loch 3
9. Neue Kohleelektroden leer vorfunken
10. 0,1 ml der 0,01 M-Lösung einfüllen und funken.

Hierauf muss der Schlitten verschoben werden, und die Prozedur beginnt mit einer weiteren Probe von vorne.

Für die Testspektrogramme wurden Platten verwendet, die von ca. 210 bis 550  $\mu$  empfindlich sind (Ilford N. 50).

Entwickelt wurde jeweils während 2,5 Minuten mit folgender Lösung:

Metol	1 g
Natriumsulfit krist.	75 g
Hydrochinon	4 g
Natriumkarbonat krist.	50 g
Kaliumbromid	1 g
dest. Wasser	ad 500 ml

Vor Gebrauch 1 + 2 mit dest. Wasser verdünnen.

Als Fixierbad diente (10 Minuten):

Natriumthiosulfat krist.	250 g
Kaliummetabisulfit	25 g
dest. Wasser	ad 1000 ml

Nach dem Fixieren wurde ein mindestens einstündiges Spülen und anschließendes peinliches Nachwaschen mit destilliertem Wasser befolgt; getrocknet wurde bei Raumtemperatur.

Die mit den Vorversuchen gemachten Erfahrungen seien hier zusammengefasst:

Das Spektrum der Kohleelektroden zeigte die Linien des Kohlenstoffs (229,9  $\mu$ , 247,9, 283,7, 283,8), diejenigen des Bors \*) (249,8, 249,9), des Kalziums \*) (393,3, 396,8) und des Magnesiums \*) (279,5, 280,2 und sehr schwach 285,2). Ausserdem waren natürlich durchwegs die Zyanbanden sichtbar (im langwelligen Ultraviolett), die für das Kohlespektrum bei Entladungen in Luft charakteristisch sind. Das Spektrum der eigentlichen Blindprobe (des Lösungsmittels, d.h. von 20/oiger Salpetersäure) war mit dem beschriebenen identisch.

Durch die Verwendung zweier verschiedener Konzentrationen (0,1 M und 0,01 M) kam auf einfache Weise die Bedeutung der «letzten Linien» zum Ausdruck: Es sind dies die stärksten Spektrallinien eines Elementes, die bei Ab-

\*) Die verwendete Spektralkohle enthält deklarationsgemäss Bor nebst Spuren von Kalzium und Magnesium.

nehmen der Konzentration als letzte verschwinden; sie müssen also auf jeden Fall, wenn auf Grund anderer typischer Linien ein Element festgestellt wird, noch vorhanden sein.

Verascht wurde jeweils so viel Material, dass etwa 0,2 bis 0,3 g Asche erhalten werden konnten (ausgenommen bei Zusatz aus Zucker, der nur 0,02 % Asche enthielt). Die Veraschung wurde in Platinschalen vorgenommen. Sie war sehr zeitraubend, da mehrmals (bis zu sechsmal) ausgewaschen werden musste. Am Schluss hat es sich bewährt, die Asche vor dem rasch vorzunehmenden Auswägen nochmals schwach zu glühen und im Vakuumexsikkator erkalten zu lassen. Durch Aufnahme von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd aus der Luft nimmt das Gewicht rasch zu (hoher Gehalt an Kaliumkarbonat). Die Aschen wurden in 0,5 bis 0,7 ml konzentrierter Salpetersäure gelöst und mit soviel Wasser verdünnt, dass 20/oige Lösungen entstanden.

Die Aschen von Kaffee, Zusatz aus Zucker und sämtlichen Extrakten waren in der konzentrierten Säure völlig löslich, diejenigen von Feigenkaffee zu rund 85 %, von Zichorie und Zuckerrübenschnitzeln nur zu rund 50 % (siehe Tab. 1).

### *Flammenphotometrische Arbeiten*

Gearbeitet wurde, wie schon erwähnt, mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II mit Flammzusatz \*) nach den Angaben des Werkes von *Herrmann* (1956). Hier ging, neben der Bereitstellung geeigneter Aschelösungen, den eigentlichen Bestimmungen die Festlegung von Eichkurven voraus:

Für die Bestimmung des Natriums wurde ein Bereich von 1 bis 100 mg Na pro Liter Lösung gewählt. Aus einer Stammlösung, die 1000 mg Na entsprechend 2541,7 mg NaCl \*\*) pro Liter enthielt, wurden folgende Eichlösungen hergestellt: 1 2,5 5 10 20 30 50 100 mg Na/Liter.

Einstelldaten bei der flammenphotometrischen Messung:

Spalt: 0,06 mm

Wellenlänge: 589,3 m $\mu$  (Maximum empirisch aussuchen)

Empfindlichkeitsstufe: 9

Durch das Auftragen der erhaltenen Eichpunkte auf in beiden Richtungen logarithmisch eingeteiltes Papier resultierte eine Eichgerade, die bei den Konzentrationen 20 und 50 mg Na/Liter je eine sehr schwache Knickung aufwies.

In einigen Fällen wurden den Eichlösungen 50- bis 100fache Kaliummengen beigefügt, doch zeigte sich, wie zu erwarten war, eine so unbedeutende Beein-

---

\*) Spektralphotometer PMQ II mit Flammzusatz der Firma Carl Zeiss, Oberkochen/Württ.

\*\*) Natrium chloratum cryst. pro Analysis Merck wurde vor der Verwendung bei 105° getrocknet.

flussung, dass sie vernachlässigt wurde. Auf analoge Zusätze anderer Elemente konnte verzichtet werden (Bovay [1955]).

Kaliumbestimmungen waren ursprünglich nicht vorgesehen. Die Eichung wurde deshalb den bereits vorhandenen Analysenlösungen angepasst, wodurch deren Verdünnung umgangen werden konnte.

Es ergab sich somit eine Eichung bei ungewöhnlich hohen Konzentrationen, nämlich bei 500 bis 4000 mg K/Liter. Die in gleicher Weise wie oben aufgetragenen Eichpunkte zeitigten eine Gerade ohne Knickung im genannten Bereich.

Suter und Hadorn (1960) haben nach Abschluss unserer Arbeiten den Einfluss verschiedener Veraschungsmethoden auf den Alkaligehalt der Aschen überprüft. Die trockene Veraschung ergab dabei deutlich erniedrigte Werte für Kalium, was zeigt, dass Kaliumsalze unter den üblichen Veraschungsbedingungen eine gewisse Flüchtigkeit aufweisen. Es ist darum anzunehmen, dass die von uns erhaltenen Kaliumgehalte etwas zu niedrig sind. Auch die Natriumgehalte werden, in etwas geringerer Ausmasse, erniedrigt. Bei Doppelbestimmungen war die Uebereinstimmung für beide Metalle relativ gut (siehe Tabellen 5, 6 und 7).

Das Verhältnis Natrium : Kalium, auf welches es uns bei unseren Arbeiten ankam, dürfte sich durch diese Einflüsse jedoch kaum wesentlich verschieben.

### *Zusammenfassung*

In dieser ersten Mitteilung wird im I. Teil versucht, einen Ueberblick über die bisherigen Kenntnisse der nichtflüchtigen Extraktivstoffe des gerösteten Kaffees zu geben. Die Uebersicht zeigt, dass nur ein recht geringer Teil dieser Stoffe genau bekannt ist.

Im II. Teil gelangen die in der Asche erfassbaren Mineralstoffe zur Behandlung, wobei vor allem dem Natriumgehalt und dem Verhältnis Na : K im Kaffeeaufguss besondere Beachtung geschenkt wird. Reiner Bohnenkaffee-Extrakt enthält sehr geringe Mengen Natrium in der Asche (im Mittel 0,48 ‰), neben einer relativ grossen Menge Kalium (412 ‰). Als Verhältnis von Na : K ergibt sich damit 1 : 860 (Mittelwert).

### *Résumé*

Dans la première partie de cette publication on donne un aperçu des connaissances actuelles relatives aux substances non volatiles présentes dans l'extrait préparé à partir de café rôti et arrive à la conclusion que ce n'est qu'une faible partie de ces corps qui est connue de manière précise.

Dans la deuxième partie on traite des substances minérales décelables dans les cendres du café. On s'est attaché plus particulièrement à doser le sodium et à déterminer le rapport Na : K dans la décoction de café pur. L'analyse des cendres de celle-ci montre qu'elles ne contiennent que de très petites quantités de sodium (0,48 ‰ en moyenne) à côté d'une assez grande quantité de potassium (412 ‰). Le rapport Na : K est ainsi de 1 à 860 en moyenne.

## Summary

In the first part of this paper there is given a review of the non volatile substances found in the extract prepared from roasted coffee; only few of these substances are exactly known.

In the second part there is described the examination of the inorganic substances present in the ash, more particularly of sodium and potassium. It has been found that the ash of the decoction prepared from pure roasted beans contains very low quantities of sodium (average: 0,48 ‰) besides a high proportion of potassium (412 ‰); this gives an average relation of Na : K equal to 1 : 860.

## Literatur

*Bertrand*, Compt. rend. **238**, 1684 (1954).

*Bovay*, diese Mitt. **46**, 540 (1955).

*Brode*, Chemical Spectroscopy; Wiley, New York (1945).

*Fabriani* und *Marino*, Quaderni nutriz. **7**, 167 (1940).

*Feldman*, Analyt. Chem. **21**, 1041 (1949).

*Gerlach* und *Riedl*, Die chemische Emissionsspektralanalyse, III. Teil: Tabellen zur qualitativen Analyse; Barth, Leipzig (1942).

Handbuch der Lebensmittelchemie; Springer, Berlin (1933–1941) Bd. VI.

*Herrmann*, Flammenphotometrie; Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1956).

*Mayrhofer*, Vierteljahrsschr. Chemie Nahrungsmittel **5**, 164 (1890).

*Rözsényi*, Chem. Z. **37**, 295 (1931).

*Seith* und *Ruthard*, Chemische Spektralanalyse; Springer, Berlin (1944).

*Sladden*, Ann. Gembloux **37**, 295 (1931).

*Sutter* und *Hadorn*, diese Mitt. **51**, 107 (1960).

*Thorold*, Ann. Appl. Biol. **33**, 177 (1946), zit. nach C. A. **40**, 7314 (1946).

*Twyman*, The spectrochemical Analysis of Metals and Alloys; Griffin, London (1941).

*Wilska*, Acta Chem. Scand. **5**, 890 (1951).