Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 24 (1933)

Heft: 1-2

Artikel: Coffein- und Extraktbestimmung in Kaffee

Autor: Helberg, Ernst

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983820

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 14.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Coffein- und Extraktbestimmung in Kaffee.

Von Dr. ERNST HELBERG.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich.*)

Inhalt.

Coffeingehalt	Einleitung.			Seite
Wimmer, Lendrich und Nottbohm, sowie Fendler und Stüber 55 A. Besprechung der drei Methoden 55 1. Juckenack-Hilger-Wimmer 55 2. Lendrich und Nottbohm 56 3. Fendler und Stüber 57 B. Zusammenstellung der nach den drei Methoden erhaltenen Coffeinwerte 57 C. Ursache der Analysendifferenzen in den beiden Laboratorien 59 II. Vereinfachung der Methode Juckenack-Hilger-Wimmer 60 A. Wässeriger Coffeinauszug 61 B. Gewinnung des Rohcoffeins 62 1. Ausschüttelung des Coffeins aus der wässerigen Lösung 62 2. Ausschüttelung des Coffeins aus feuchten Pulvern 64 a) Das Verteilungsmittel 68 Der wüsserige Extrakt 70—72 Neue Methode zur gleichzeitigen Bestimmung des wässerigen Extraktes 72 II. Bestimmung des wässerigen Extraktes 72 II. Bestimmung des Coffeins 72 A. Erläuterungen zur Ausführung der Coffeinbestimmung 73 1. Herstellung des Kaffeeauszuges 73 2. Gewinnung des Coffeins 73 3. Stickstoffbestimmung 74 IIII. Zusammenstellung der Ergebnisse 75	${\it Coffeingehalt}$			55 - 70
Wimmer, Lendrich und Nottbohm, sowie Fendler und Stüber 55 A. Besprechung der drei Methoden 55 1. Juckenack-Hilger-Wimmer 55 2. Lendrich und Nottbohm 56 3. Fendler und Stüber 57 B. Zusammenstellung der nach den drei Methoden erhaltenen Coffeinwerte 57 C. Ursache der Analysendifferenzen in den beiden Laboratorien 59 II. Vereinfachung der Methode Juckenack-Hilger-Wimmer 60 A. Wässeriger Coffeinauszug 61 B. Gewinnung des Rohcoffeins 62 1. Ausschüttelung des Coffeins aus der wässerigen Lösung 62 2. Ausschüttelung des Coffeins aus feuchten Pulvern 64 a) Das Verteilungsmittel 68 Der wüsserige Extrakt 70—72 Neue Methode zur gleichzeitigen Bestimmung des wässerigen Extraktes 72 II. Bestimmung des wässerigen Extraktes 72 II. Bestimmung des Coffeins 72 A. Erläuterungen zur Ausführung der Coffeinbestimmung 73 1. Herstellung des Kaffeeauszuges 73 2. Gewinnung des Coffeins 73 3. Stickstoffbestimmung 74 IIII. Zusammenstellung der Ergebnisse 75	I. Vergleichende Coffeinbestimmungen nach den Methoden Juckenack-	Hilge	er-	
A. Besprechung der drei Methoden 55 1. Juckenack-Hilger-Wimmer 55 2. Lendrich und Nottbohm 56 3. Fendler und Stüber 57 B. Zusammenstellung der nach den drei Methoden erhaltenen Coffeinwerte 57 C. Ursache der Analysendifferenzen in den beiden Laboratorien 59 II. Vereinfachung der Methode Juckenack-Hilger-Wimmer 60 A. Wässeriger Coffeinauszug 61 B. Gewinnung des Rohcoffeins 62 1. Ausschüttelung des Coffeins aus der wässerigen Lösung 62 2. Ausschüttelung des Coffeins aus feuchten Pulvern 64 a) Das Verteilungsmittel 68 Der wüsserige Extrakt 70—72 Neue Methode zur gleichzeitigen Bestimmung des wässerigen Extraktes 72 II. Bestimmung des wässerigen Extraktes 72 II. Bestimmung des Wässerigen Extraktes 72 A. Erläuterungen zur Ausführung der Coffeinbestimmung 73 1. Herstellung des Kaffeeauszuges 73 2. Gewinnung des Coffeins 73 3. Stickstoffbestimmung 74 III. Zusammenstellung der Ergebnisse 75	Wimmer, Lendrich und Nottbohm, sowie Fendler und Stüber .			55
1. Juckenack-Hilger-Wimmer 55 2. Lendrich und Nottbohm 56 3. Fendler und Stüber 57 B. Zusammenstellung der nach den drei Methoden erhaltenen Coffeinwerte 57 C. Ursache der Analysendifferenzen in den beiden Laboratorien 59 II. Vereinfachung der Methode Juckenack-Hilger-Wimmer 60 A. Wässeriger Coffeinauszug 61 B. Gewinnung des Rohcoffeins 62 1. Ausschüttelung des Coffeins aus der wässerigen Lösung 62 2. Ausschüttelung des Coffeins aus feuchten Pulvern 64 a) Das Verteilungsmittel 68 Der wässerige Extrakt 70—72 Neue Methode zur gleichzeitigen Bestimmung des wässerigen Extraktes 72—77 I. Bestimmung des wässerigen Extraktes 72 II. Bestimmung des Coffeins 72 A. Erläuterungen zur Ausführung der Coffeinbestimmung 73 1. Herstellung des Kaffeeauszuges 73 2. Gewinnung des Coffeins 73 3. Stickstoffbestimmung 74 III. Zusammenstellung der Ergebnisse 75	A. Besprechung der drei Methoden			55
2. Lendrich und Nottbohm 3. Fendler und Stüber	1. Juckenack-Hilger-Wimmer			55
3. Fendler und Stüber	2. Lendrich und Nottbohm			56
B. Zusammenstellung der nach den drei Methoden erhaltenen Coffeinwerte C. Ursache der Analysendifferenzen in den beiden Laboratorien 59 II. Vereinfachung der Methode Juckenack-Hilger-Wimmer 60 A. Wässeriger Coffeinauszug 61 B. Gewinnung des Rohcoffeins 62 1. Ausschüttelung des Coffeins aus der wässerigen Lösung 62 2. Ausschüttelung des Coffeins aus feuchten Pulvern 64 a) Das Verteilungsmittel 65 Der wässerige Extrakt 70—72 Neue Methode zur gleichzeitigen Bestimmung des wässerigen Extraktes 11. Bestimmung des wässerigen Extraktes 12. A. Erläuterungen zur Ausführung der Coffeinbestimmung 73 1. Herstellung des Kaffeeauszuges 73 2. Gewinnung des Coffeins 74 III. Zusammenstellung der Ergebnisse 75				57
C. Ursache der Analysendifferenzen in den beiden Laboratorien II. Vereinfachung der Methode Juckenack-Hilger-Wimmer A. Wässeriger Coffeinauszug B. Gewinnung des Rohcoffeins 1. Ausschüttelung des Coffeins aus der wässerigen Lösung 2. Ausschüttelung des Coffeins aus feuchten Pulvern 4. A) Das Verteilungsmittel 5. Der wässerige Extrakt 6. Neue Methode zur gleichzeitigen Bestimmung des wässerigen Extraktes 1. Bestimmung des wässerigen Extraktes 1. Bestimmung des wässerigen Extraktes 1. Bestimmung des Coffeins A. Erläuterungen zur Ausführung der Coffeinbestimmung 1. Herstellung des Kaffeeauszuges 2. Gewinnung des Coffeins 3. Stickstoffbestimmung 4. HII. Zusammenstellung der Ergebnisse 7. Sender Wimmer 6. Der wässerigen Lösung 6. Der wässerigen Lösung 6. Der wässerigen Extrakt 7. Der vässerigen Extrakt 7. Der vässerigen Extraktes 7. Der vässerigen Licien L				57
II. Vereinfachung der Methode Juckenack-Hilger-Wimmer 60 A. Wässeriger Coffeinauszug 61 B. Gewinnung des Rohcoffeins 62 1. Ausschüttelung des Coffeins aus der wässerigen Lösung 62 2. Ausschüttelung des Coffeins aus feuchten Pulvern 64 a) Das Verteilungsmittel 64 b) Das Extraktionsmittel 68 Der wässerige Extrakt 70—72 Neue Methode zur gleichzeitigen Bestimmung des wässerigen Extraktes und des Coffeins in Kaffee 72—77 I. Bestimmung des wässerigen Extraktes 72 A. Erläuterungen zur Ausführung der Coffeinbestimmung 73 1. Herstellung des Kaffeeauszuges 73 2. Gewinnung des Coffeins 73 3. Stickstoffbestimmung 74 III. Zusammenstellung der Ergebnisse 75	C. Ursache der Analysendifferenzen in den beiden Laboratorien			
A. Wässeriger Coffeinauszug B. Gewinnung des Rohcoffeins 1. Ausschüttelung des Coffeins aus der wässerigen Lösung 2. Ausschüttelung des Coffeins aus feuchten Pulvern 4. a) Das Verteilungsmittel 5. b) Das Extraktionsmittel 6. Der wässerige Extrakt 6. TO—72 Neue Methode zur gleichzeitigen Bestimmung des wässerigen Extraktes 1. Bestimmung des wässerigen Extraktes 1. Bestimmung des wässerigen Extraktes 1. Bestimmung des Coffeins 1. Bestimmung des Coffeins 1. Herstellung des Kaffeeauszuges 2. Gewinnung des Coffeins 3. Stickstoffbestimmung 4. Tagusammenstellung der Ergebnisse 5. Tagusammenstellung der Ergebnisse 7. Tagusammenstellung der Ergebnisse				60
B. Gewinnung des Rohcoffeins 1. Ausschüttelung des Coffeins aus der wässerigen Lösung 2. Ausschüttelung des Coffeins aus feuchten Pulvern a) Das Verteilungsmittel b) Das Extraktionsmittel Der wässerige Extrakt Neue Methode zur gleichzeitigen Bestimmung des wässerigen Extraktes und des Coffeins in Kaffee T2-77 I. Bestimmung des wässerigen Extraktes 11. Bestimmung des Coffeins A. Erläuterungen zur Ausführung der Coffeinbestimmung 1. Herstellung des Kaffeeauszuges 2. Gewinnung des Coffeins 3. Stickstoffbestimmung 74 TII. Zusammenstellung der Ergebnisse 75	A. Wässeriger Coffeinauszug		1	
1. Ausschüttelung des Coffeins aus der wässerigen Lösung 2. Ausschüttelung des Coffeins aus feuchten Pulvern 3. Das Verteilungsmittel 4. Extraktionsmittel 5. Der wässerige Extrakt 5. To—72 Neue Methode zur gleichzeitigen Bestimmung des wässerigen Extraktes 1. Bestimmung des wässerigen Extraktes 1. Bestimmung des wässerigen Extraktes 1. Bestimmung des Coffeins 1. Erläuterungen zur Ausführung der Coffeinbestimmung 1. Herstellung des Kaffeeauszuges 2. Gewinnung des Coffeins 3. Stickstoffbestimmung 4. Till. Zusammenstellung der Ergebnisse 5. Zingen Lösung 6. de vässerigen Extrakte 6. de vässeri	B. Gewinnung des Rohcoffeins			
2. Ausschüttelung des Coffeins aus feuchten Pulvern a) Das Verteilungsmittel b) Das Extraktionsmittel Der wässerige Extrakt Neue Methode zur gleichzeitigen Bestimmung des wässerigen Extraktes und des Coffeins in Kaffee T2-77 I. Bestimmung des wässerigen Extraktes 11. Bestimmung des Coffeins A. Erläuterungen zur Ausführung der Coffeinbestimmung 1. Herstellung des Kaffeeauszuges 2. Gewinnung des Coffeins 3. Stickstoffbestimmung 73 11. Zusammenstellung der Ergebnisse 75				
a) Das Verteilungsmittel 64 b) Das Extraktionsmittel 70—72 **Der wässerige Extrakt 70—72 **Neue Methode zur gleichzeitigen Bestimmung des wässerigen Extraktes und des Coffeins in Kaffee 72—77 I. Bestimmung des wässerigen Extraktes 72 II. Bestimmung des Coffeins 72 A. Erläuterungen zur Ausführung der Coffeinbestimmung 73 1. Herstellung des Kaffeeauszuges 73 2. Gewinnung des Coffeins 73 3. Stickstoffbestimmung 74 III. Zusammenstellung der Ergebnisse 75				
b) Das Extraktionsmittel			•	
Der wässerige Extrakt				
Neue Methode zur gleichzeitigen Bestimmung des wässerigen Extraktesund des Coffeins in Kaffee $72-77$ I. Bestimmung des wässerigen Extraktes 72 II. Bestimmung des Coffeins 72 A. Erläuterungen zur Ausführung der Coffeinbestimmung 73 1. Herstellung des Kaffeeauszuges 73 2. Gewinnung des Coffeins 73 3. Stickstoffbestimmung 74 III. Zusammenstellung der Ergebnisse 75				
und des Coffeins in Kaffee 72-77 I. Bestimmung des wässerigen Extraktes				.0 .2
I. Bestimmung des wässerigen Extraktes				79 77
II. Bestimmung des Coffeins			•	
A. Erläuterungen zur Ausführung der Coffeinbestimmung 1. Herstellung des Kaffeeauszuges 2. Gewinnung des Coffeins 3. Stickstoffbestimmung 73 III. Zusammenstellung der Ergebnisse 75				
1. Herstellung des Kaffeeauszuges	11. Bestimmung des Coffeins			
III. Zusammenstellung der Ergebnisse	A. Erläuterungen zur Ausführung der Coffeinbestimmung			73
III. Zusammenstellung der Ergebnisse	1. Herstellung des Kaffeeauszuges	eserciones	A report of	73
III. Zusammenstellung der Ergebnisse	2. Gewinnung des Coffeins			73
III. Zusammenstellung der Ergebnisse	3. Stickstoffbestimmung			74
	III. Zusammenstellung der Ergebnisse			75
	Zusammenfassung			77-78
Literatur				

Einleitung.

Im städtischen Laboratorium in Zürich werden seit mehreren Jahren sehr viel Bestimmungen des Coffeins und des wässerigen Extraktes in coffeinfreiem Kaffee vorgenommen. Diese Bestimmungen erfolgen meistens im Auftrage eines Werkes, welches in der Schweiz coffeinfreien Kaffee herstellt, zwecks regelmässiger Kontrolle, ob die eigenen Fabrikate den gesetzlichen Anforderungen entsprechen. Ausserdem werden auch die zahlreichen im Handel auftauchenden coffeinfreien Kaffees anderer Firmen auf deren Coffein- und Extraktgehalt geprüft.

Für die Coffeinbestimmung dient die von K. Wimmer modifizierte Methode von A. Juckenack und A. Hilger, der Extraktgehalt wird nach Vorschrift des Schweizerischen Lebensmittelbuches bestimmt.

^{*)} Die Arbeit wurde unter dem früheren Laboratoriumsvorstand, E. Rieter, ausgeführt.

Wiederholte Analysendifferenzen im

Coffeingehalt

bei Kaffeeproben, die gleichzeitig auch in einem andern amtlichen schweizerischen chemischen Laboratorium, und zwar nach den Methoden von K. Lendrich und E. Nottbohm, sowie G. Fendler und W. Stüber, untersucht wurden, gaben Veranlassung

I. Vergleichende Coffeinbestimmungen nach den Methoden Juckenack-Hilger-Wimmer, Lendrich und Nottbohm, sowie Fendler und Stüber auszuführen.

Da diese Methoden zum Teil mehrere Arbeitsweisen zulassen, soll zunächst eine kurze

A. Besprechung der drei Methoden

folgen, und die Arbeitsweise im hiesigen Laboratorium mitgeteilt werden. Ferner sei vorausgeschickt, dass es sich bei den nachfolgenden Untersuchungen, überall wo nichts anderes erwähnt wird, um coffeinfreien oder coffeinarmen Kaffee handelt.

1. Methode Juckenack-Hilger-Wimmer.

Das Verfahren von Juckenack und Hilger (1, 17, 19, 21) in der ursprünglichen Fassung lieferte stets zu niedrige Coffeinwerte, die dadurch bedingt wurden, dass das Filtrat des Kaffeeauszuges eingedampft, vollständig getrocknet und hierauf zur Extraktion kam. Es wurde aber schon von verschiedener Seite (5, 9, 11, 13, 20, 25, 26, 31, 32, 43) darauf hingewiesen, dass das Coffein in Trockenpulvern durch Adsorption sehr stark gebunden und eine quantitative Extraktion nicht möglich ist. Die Modifikation von K. Wimmer bestand nun darin, dass er den Trockenrückstand mit feuchter Watte aufnahm und in die Extraktionshülse brachte. Durch diese geringe Feuchtigkeitsmenge war es nun möglich das Coffein vollständig zu extrahieren.

Da nun in dieser Arbeit über eine Vereinfachung der Methode Juckenack-Hilger-Wimmer berichtet und auf diese wiederholt Bezug genommen wird, so ist es angezeigt, die Methode hier folgen zu lassen, obschon sie an anderer Stelle (14) dieser Zeitschrift bereits beschrieben ist.

Die Methode Juckenack-Hilger-Wimmer (12, 14, 28) lautet:

«In einem tarierten Emailtopf, in welchem sich ein Glasstab befindet, werden 900 cm³ Wasser zum Sieden erhitzt, 20 g des fein gemahlenen Kaffees unter Umrühren hinzugefügt und bei geröstetem Kaffee eine Stunde, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, gekocht.

Man lässt dann auf 60—80° erkalten, fügt 70 cm³ einer 8% igen Lösung von basischem Aluminiumacetat unter Umrühren, hierauf allmählich 1,5 g Natriumbikarbonat zu, kocht abermals 5 Minuten, bringt das Gesamtgewicht, nach dem Erkalten, auf 1020 g und filtriert. 750 g

des klaren Filtrates, entsprechend 15 g Kaffee, dampft man auf ca. 50 cm³ ein, gibt 12,5 g gefälltes, gepulvertes Aluminiumhydroxyd hinzu und dampft weiter auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Umrühren fast zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit Seesand gleichmässig verrieben, in eine Extraktionshülse gebracht, die Reste des Schaleninhaltes werden mit feuchter Watte aufgenommen und diese ebenfalls in die Hülse gegeben.

Nun extrahiert man 8—10 Stunden mit Tetrachlorkohlenstoff, giesst die erhaltene Coffeinlösung in einen Kjeldahlkolben, destilliert den Tetrachlorkohlenstoff ab und bestimmt im Rückstande den Stickstoff. 1 cm³

ⁿ/₄ Schwefelsäure entspricht 0,01216 g Coffein.

Bei der Berechnung ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass sich die gefundene Coffeinmenge auf 15 g Kaffee bezieht.»

2. Methode K. Lendrich und E. Nottbohm.

Das Verfahren von Lendrich und Nottbohm (2, 22, 27) gestattet verschiedene Arbeitsweisen. Es wurde daher zuerst deren Einfluss auf das Analysenergebnis geprüft. Bei der Vorbereitung des Kaffees für die Extraktion werden nach der Vorschrift von Lendrich und Nottbohm 20 g Kaffeepulver mit 10 cm³ Wasser durchfeuchtet. Nach den Festsetzungen des deutschen Gesundheitsamtes (3, 6, 23) wird der gemahlene Kaffee nicht mit Wasser, sondern mit 10 cm³ einer 10 % igen Ammoniaklösung verrührt, im übrigen wird genau wie bei Lendrich und Nottbohm gearbeitet.

Es wurden nun je 20 g einer fein gemahlenen Kaffeeprobe mit Wasser und Ammoniak behandelt, das Coffein ist aus der mit Kaliumpermanganat gereinigten, wässerigen Lösung ausgeschüttelt und gewogen worden. Nach Feststellung des Gewichtes bestimmte man in den beiden Coffeinrückständen den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl und rechnete auf Coffein um. Hierbei wurden folgende Coffeinwerte erhalten:

			Gewogen	Aus dem Stickstoffgehalt berechnet
Nr. 1	Mit	Wasser behandelt	0,253 %	0,216 %
» 2	>>	Ammoniak »	0,233 %	0,204 %

Die nach beiden Verfahren gefundenen Zahlen sind nicht wesentlich verschieden voneinander, somit wird die von anderer Seite (10, 27) gemachte Beobachtung, es sei gleichgültig, ob mit Wasser oder mit Ammoniak behandelt wird, bestätigt.

Für die Isolierung des Coffeins aus der mit Kaliumpermanganat oxydierten wässerigen Lösung sind zwei Möglichkeiten vorhanden:

- 1. Das Coffein wird direkt aus der wässerigen Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt.
- 2. Die wässerige Lösung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand eine Viertelstunde bei 100° nachgetrocknet und mit Chloroform extrahiert.

In drei Kaffeeproben wurde das Coffein nach den beiden Arbeitsweisen isoliert, wobei der nach dem Eindampfen der wässerigen Lösung zur Trockne erhaltene Rückstand, ohne bei 100° nachgetrocknet zu werden, zur Extraktion kam. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms fand man durch Wägung der Rückstände folgende Resultate:

	Aus der Lösung ausgeschüttelt Aus	dem Trockenrückstand extrahiert
Nr. 3	0,176 %	0,183 %
» 4	0,200 %	0,206 %
» 5	0,041 %	0,056 %

Auch hier sind also gut übereinstimmende Werte gefunden worden, somit sind die beiden Verfahren gleichwertig.

Nach der Vorschrift von Lendrich und Nottbohm soll das durchfeuchtete Kaffeepulver drei Stunden mit Tetrachlorkohlenstoff im Soxhlet-Apparat extrahiert werden. Fendler und Stüber (7) haben nun durch Versuche nachgewiesen, dass eine dreistündige Extraktion nicht genüge, sondern die Extraktion müsse mindestens 6 Stunden fortgesetzt werden.

Bei den folgenden Vergleichsanalysen haben wir wie folgt gearbeitet:

- 1. Das Kaffeepulyer wurde mit 10 cm³ Wasser durchfeuchtet.
- 2. Die Extraktionsdauer mit Tetrachlorkohlenstoff betrug 8 Stunden.
- 3. Das Coffein wurde direkt aus der wässerigen Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt.
- Der Coffeingehalt wurde stets aus dem Stickstoffgehalt berechnet.
 Methode G. Fendler und W. Stüber.

Nach dem Vorschlage von Kreis empfehlen Pritzker und Jungkunz (33) das Kaffeepulver mit Ammoniak und Chloroform eine Stunde unter Rückflusskühler zu kochen, statt es wie Fendler und Stüber (4, 8, 24) vorschrieben, eine halbe Stunde zu schütteln. Im hiesigen Laboratorium ist die Arbeitsweise mit der kleinen Abänderung von Pritzker und Jungkunz vorgezogen worden.

Das Coffein berechnete man aus dem Stickstoffgehalt.

B. Zusammenstellung der nach den drei Methoden erhaltenen Coffeinwerte in %.
Tabelle 1.

Nr.	Juckenack-H	Hilger-Wimmer	Lendrich u	nd Nottbohm	Fendler und Stüber		
mr.	Gewogen	Aus dem N berechnet	Gewogen	Aus dem N berechnet	Gewogen	Aus dem N berechnet	
6	0,533	0,217	0,235	0,209	0,250	0,209	
7	0,566	0,233	0,253	0,227	0,255	0,219	
8	0,557	0,240	0,263	0,236	0,251	0,214	
9	0,560	0,198	0,198	0,175	0,196	0,168	
10	0,470	0,185	0,193	0,171	0,199	0,163	
11	0,337	0,040	0,042	0,024	0,055	0,029	
12	0,320	0,045	0,044	0,026	0,062	0,030	
13	0,287	0,047	0,045	0,029	0,088	0,036	
14	0,400	0,060	0,053	0,036	0,083	0,035	

Tabelle 2.

Coffein aus dem Stickstoffgehalte berechnet und in % ausgedrückt:

		Juckenack-Hilger-Wimmer	Fendler und Stüber
Nr.	15	0,185	0,153
>>	16	0,066	0,037
>	17	0,169	0,143
>>	18	0,172	0,143
*	19	0,170	0,145
>>	20	0,172	0,152
>>	21	0,133	0,125
*	22	0,169	0,153
>>	23	0,157	0,148
>>	24	0,200	0,170
>>	25	0,066	0,039
»	26	0,198	0,175
>>	27	0,072	0,044
>>	28	0,154	0,136
>>	29	0,174	0,166
»	30	0,047	0,028
»	31	0,042	0,026
»	32	0,162	0,146

Aus Tabelle 1 geht hervor:

- 1. Die nach Juckenack-Hilger-Wimmer durch Wägung erhaltenen Werte sind viel zu hoch. Das Coffein ist hier offenbar mit in Tetrachlor-kohlenstoff löslichen Substanzen stark verunreinigt, es ist braun gefärbt und als Rohcoffein anzusehen. Juckenack-Hilger-Wimmer schreiben auch immer eine Stickstoffbestimmung und Berechnung des Coffeingehaltes vor. Die durch Wägung erhaltenen Zahlen sind unbrauchbar.
- 2. Die nach Lendrich und Nottbohm, sowie nach Fendler und Stüber durch Wägung erhaltenen Coffeinwerte kommen dem aus dem Stickstoffgehalte berechneten Coffein sehr nahe. Das gewogene Coffein ist schwach gelblich und durch ganz geringe Mengen organischer Substanzen verunreinigt. Im allgemeinen ist das nach Lendrich und Nottbohm erhaltene Coffein reiner als das nach Fendler und Stüber gewogene. Wenn es sich um genaue Analysen handelt, so ist auch bei diesen beiden Methoden das Coffein aus dem Stickstoff zu berechnen.
- 3. Die nach den drei Methoden aus dem Stickstoff berechneten Zahlen stimmen gut überein, sie sind als die richtigen und für den Vergleich massgebenden Coffeinwerte anzusehen.

Fasst man die Untersuchungsergebnisse beider Tabellen zusammen, so ist zu sagen, dass die aus dem Stickstoff berechneten Coffeinwerte bei den Methoden Lendrich und Nottbohm, sowie Fendler und Stüber etwas niedriger sind, als die entsprechenden Werte bei Juckenack-Hilger-

Wimmer. Diese Abweichungen sind aber im allgemeinen nicht bedeutend, und liefern jedenfalls keine Erklärung für die sehr grossen Analysendifferenzen in beiden Laboratorien.

C. Ursache der Analysendifferenzen in den beiden Laboratorien.

Gleichzeitig und unabhängig wurden auch im andern chemischen Laboratorium Vergleichsanalysen nach den drei Methoden durchgeführt. Beim Arbeiten nach der Methode Lendrich und Nottbohm wurden dort bedeutend niedrigere Coffeinwerte erhalten als nach Juckenack-Hilger-Wimmer, während die Differenzen zwischen den Methoden Fendler und Stüber und Juckenack-Hilger-Wimmer gering waren, sie bewegten sich innerhalb der in den obigen zwei Tabellen mitgeteilten Grenzen.

Da nun im andern Laboratorium beim Arbeiten nach Lendrich und Nottbohm das Coffein gewöhnlich durch Eindampfen der mit Kaliumpermanganat oxydierten Lösung und Extraktion des eine halbe Stunde getrockneten Rückstandes mit Chloroform isoliert wurde, so lag die Vermutung nahe, es könnten die sehr niedrigen Coffeinwerte durch allzustarkes Trocknen des Rückstandes bedingt worden sein, weil ja eine quantitative Coffeinextraktion aus Trockenpulvern unmöglich ist (5, 9, 11, 13, 20, 25, 26, 31, 32, 43).

Es wurde daher im genannten Laboratorium in 5 Kaffeeproben der Coffeingehalt nach Lendrich und Nottbohm durch Ausschütteln aus der wässerigen Lösung bestimmt und hierauf untersuchte man die gleichen Proben nach Juckenack-Hilger-Wimmer und nach Fendler und Stüber. Die gefundenen Coffeinwerte in Prozenten ausgedrückt, zeigt folgende Tabelle:

Juckenack-Hilger-Wimmer		Lendrich und Nottbohm		Fendler und Stüber	
Gewogen	Aus dem N berechnet	Gewogen	Aus dem N berechnet	Gewogen	Aus dem N berechne
0,92	0,167	0,183	0,160	0,180	0,158
1,17	0,134	0,137	0,112	0,152	0,134
0,52	0,151	0,185	0,162	0,198	0,171
0,60	0,203	0,211	0,190	0,242	0,206
0,72	0,174	0,196	0,176	0,266	0,176

Die aus dem Stickstoffgehalt berechneten Coffeinwerte stimmen also überein.

Extrahierte man hingegen das Coffein nach Lendrich und Nottbohm aus dem Trockenrückstande, so erhielt man bei coffeinfreiem Kaffee bedeutend niedrigere Coffeinwerte als nach der Methode Juckenack-Hilger-Wimmer, wie folgende Zahlen beweisen, welche die aus dem Stickstoff berechneten Coffeingehalte angeben:

Juckenack-Hilger-Wimmer	Lendrich und Nottbohm
0,21 %	0,13 %
0,07 %	0,03 %

Aehnliche Differenzen traten im andern Laboratorium auch dann auf, wenn nur nach *Lendrich* und *Nottbohm* gearbeitet, das Coffein aber das eine Mal aus der wässerigen Lösung, das andere Mal aus dem Trockenrückstande isoliert wurde, wie folgendes Beispiel zeigt:

Aus der wässerigen Lösung ausgeschüttelt Aus dem Trockenrückstande extrahiert

 $\begin{array}{c} \text{Coffein aus dem} \\ \text{Stickstoff berechnet} \end{array} \left\{ \begin{array}{c} 0.25 \, \% \\ 0.12 \, \% \end{array} \right. \qquad \begin{array}{c} 0.13 \, \% \\ 0.07 \, \% \end{array}$

Somit ist erwiesen, dass nach Lendrich und Nottbohm immer dann zu niedrige Coffeinwerte erhalten wurden, wenn das Coffein aus dem Trockenrückstande isoliert wurde. Die niedrigen Coffeinwerte und folglich auch die Analysendifferenzen waren durch das halbstündige Trocknen des Rückstandes verursacht.

In dieser Arbeit wird weiter unten dargelegt, dass beim Ausschütteln einer wässerigen Coffeinlösung ebenfalls sehr leicht zu niedrige Coffeinwerte erhalten werden können, und es ist wahrscheinlich, dass Analysendifferenzen auch bei andern als den oben genannten Coffeinbestimmungsmethoden vielfach auf Fehler zurückzuführen sind, die durch Extraktion von Trockenpulvern oder Ausschütteln wässeriger Lösungen bedingt werden. Die Methode Juckenack-Hilger-Wimmer vermeidet beides, sie liefert nach den Erfahrungen im städtischen Laboratorium zuverlässige und eindeutige Resultate und ist von der Kaffee Hag Aktiengesellschaft als verbindliche Methode für alle Coffeinbestimmungen zur Aufnahme in das Schweizerische Lebensmittelbuch, der Kommission des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker für die Revision des Schweizerischen Lebensmittelbuches vorgeschlagen.

Ein Nachteil der Methode Juckenack-Hilger-Wimmer besteht darin, dass sie etwas umständlich und zeitraubend ist. Es ist namentlich als lästig empfunden worden, den Kaffee mit 900 g Wasser eine Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers zu kochen, ferner 750 g des wässerigen Auszuges fast zur Trockne einzudampfen und den Rückstand 8—10 Stunden mit Tetrachlorkohlenstoff zu extrahieren.

Angeregt durch die oben angeführten Untersuchungen, ist nun durch sukzessive Vereinfachung der Methode Juckenack-Hilger-Wimmer, ohne deren Genauigkeit zu beeinträchtigen, eine neue Coffeinbestimmungsmethode ausgearbeitet worden. Eine weitere Ersparnis an Zeit und Arbeit konnte dadurch erzielt werden, dass mit der vereinfachten Methode zur Bestimmung des Coffeins gleichzeitig und in einem Arbeitsgang die Bestimmung des wässerigen Extraktes verbunden werden konnte. Ueber diese Arbeiten soll im nächsten Kapitel berichtet werden.

II. Vereinfachung der Methode Juckenack-Hilger-Wimmer.

Man ging in der Weise vor, dass man in den auftragsgemäss zur Untersuchung eingesandten Kaffeeproben den Coffeingehalt zunächst nach der unveränderten Methode Juckenack-Hilger-Wimmer bestimmte. Hierauf bestimmte man den Coffeingehalt nochmals nach der jeweils stufenweise modifizierten Methode und verglich die erhaltenen Zahlen.

Die Vereinfachung der Methode erstreckte sich auf die Gewinnung des wässerigen Coffeinauszuges und die Isolierung des Rohcoffeins.

A. Wässeriger Coffeinauszug.

1. Modifikation.

20 g des feingemahlenen, gerösteten Kaffees wurden in einem tarierten Erlenmeyer-Literkolben mit 500 cm³ Wasser zum Sieden erhitzt und eine halbe Stunde unter Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten auf ca. 70° fügte man 70 cm³ einer 8% igen Lösung von basischem Aluminiumacetat, hierauf 1,5 g Natriumbikarbonat hinzu, rührte tüchtig um und kochte einmal auf. Das auf Zimmertemperatur abgekühlte Gemisch brachte man durch Zusatz von Wasser auf 620 g und filtrierte. 450 g des klaren Filtrates entsprechend 15 g Kaffee wurden in einer Porzellanschale auf ca. 50° cm³ eingedampft, mit 11 g gefälltem, gepulvertem Aluminiumhydroxyd versetzt, gleichmässig verrührt und auf dem Wasserbade fast zur Trockne eingedampft. Nachdem man den Rückstand mit Quarzsand verrieben und in eine Extraktionshülse gebracht hat, wischte man die Schale mit feuchter Watte aus und gab diese ebenfalls in die Extraktionshülse.

Die Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff und die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl erfolgte nach Vorschrift der Originalmethode. Als Vorlage bei der Stückstoffbestimmung diente $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure, zurücktitriert wurde mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge unter Verwendung von Kongorot als Indikator. 1 cm³ $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure entspricht 0,00485 g wasserfreiem Coffein.

Nachstehende Tabelle gibt die gefundenen Coffeinwerte in Prozenten an:

		Ta	belle 4.	
		Originalmethode	Juckenack-Hilger-Wimmer	1. Modifikation
Nr.	33		0,136	0,120
>>	34		0,110	0,130
>>	35		0,149	0,152
>	36		0,214	0,206
»	37		0,215	0,204
»	38		0,179	0,175
>	39		0,165	0,167
»	40		0,169	0,175
>>	41		0,170	0,174
>>	42		0,140	0,138
>	43		0,050	0,063
»	44	(natürlicher Kaffee)	1,21	1,16

Die Zahlen in den beiden Kolonnen stimmen gut überein.

2. Modifikation.

Die Kochdauer der 20 g Kaffee mit $500~cm^3$ Wasser betrug nur 15~Minuten, sonst wurde genau wie oben gearbeitet.

Tabelle 5.

	Originalmethode Juckenack-Hilger-Wimmer	2. Modifikation
Nr. 45	0,072 %	0,065 0/0
» 46	$0,126^{0}/_{0}$	0,123 0/0
» 47	0,271 0/0	0,245 0/0

Auch hier ist die Uebereinstimmung gut.

3. Modifikation.

Man kochte 20 g einer Kaffeeprobe mit 450 cm³ Wasser 15 Minuten unter Rückflusskühler, setzte die angegebenen Mengen Aluminiumacetatlösung und Natriumbikarbonat zu, füllte nach dem Erkalten auf 620 g und filtrierte. Nachdem man 450 g Filtrat wie bei der ersten Modifikation weiter verarbeitet hat, fand man folgende Analysenzahlen:

	Originalmethode Juckenack-Hilger-Wimmer	3. Modifikation
Nr. 48	0,172 %	0,169 0/0

4. Modifikation.

Der Kaffee wurde mit 400 cm³ Wasser 15 Minuten unter Rückflusskühler gekocht, nach dem Behandeln mit Aluminiumacetat und Natriumbikarbonat auf 520 g gefüllt und filtriert. In 375 g Filtrat entsprechend 15 g Kaffee, ist der Coffeingehalt nach Vorschrift der ersten Modifikation bestimmt worden.

2 - X - X - X	Tabelle 6.	
	Originalmethode Juckenack-Hilger-Wimmer	4. Modifikation
Nr. 49	0,232 0/0	0,227 0/0
» 50	0,283 %	0,290 0/0

Aus obigen vier Versuchsreihen geht hervor, dass ein viertelstündiges Kochen mit 400 cm³ Wasser, verbunden mit einer Behandlung mit Aluminiumacetat und Natriumbikarbonat und nachherigem Auffüllen auf 520 g genügt, um aus 20 g Kaffee das Coffein quantitativ zu extrahieren.

B. Gewinnung des Rohcoffeins.

1. Ausschüttelung des Coffeins aus der wässerigen Lösung.

Um das Eindampfen des wässerigen Auszuges zur Trockne und die nachherige 10-stündige Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff zu umgehen, versuchte man zunächst das Coffein durch Ausschütteln mit Chloroform der wässerigen Lösung zu entziehen. Zu diesem Zwecke stellte man aus Kaffeeproben, deren Coffeingehalt nach den Methoden Juckenack-Hilger-Wimmer oder Fendler und Stüber bereits festgestellt worden war, wässerige Auszüge nach dem modifizierten Verfahren, also durch ein viertelstündiges Kochen von 20 g Kaffee mit 400 cm³ Wasser und Behandeln mit den angegebenen Mengen Aluminiumacetat und Natriumbikarbonat,

her. 375 g des filtrierten Auszuges, entsprechend 15 g Kaffee, dampfte man auf dem Wasserbade ein und extrahierte nach folgenden Angaben:

Nr. 51 Coffeingehalt nach Juckenack-Hilger-Wimmer 0,154 % » Fendler und Stüber . . 0,136 %

Der auf 200 cm³ eingedampfte mit $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure angesäuerte Kaffeeauszug wurde ausgeäthert, von der Aetherschicht getrennt, ammoniakalisch gemacht, 4 Mal mit je 50 cm³ Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform abdestilliert und im Rückstande der Stickstoffgehalt bestimmt. Man fand 0.125% und 0.116% Coffein.

Eine weitere Probe des gleichen Kaffees ist wie oben behandelt worden, mit dem Unterschiede, dass man die ammoniakalische Lösung zuerst mit Kochsalz gesättigt und hierauf mit Chloroform extrahiert hat. Der gefundene Coffeingehalt betrug 0,141%.

Da die Menge der mit Aether extrahierten Bestandteile äusserst gering war, konnte beim nächsten Versuch die Aetherextraktion weggelassen werden.

Nr. 52 Coffeingehalt nach Juckenack-Hilger-Wimmer 0,174 % * Fendler und Stüber . . 0,166 %

Man versetzte den eingedampften, wässerigen Auszug ohne vorherige Aetherextraktion, mit Ammoniak und extrahierte mit Chloroform. Eine Stickstoffbestimmung ergab 0,146% Coffein.

Beim Ausschütteln der ammoniakalischen Lösung mit Chloroform erfolgten sehr starke, durch die Anwesenheit von Aluminiumhydroxyd begünstigte Emulsionsbildungen, wodurch die Trennung der Schichten ausserordentlich erschwert wurde. Die Emulsionen konnten etwas verringert werden durch Fällung der heissen Lösung mit Ammoniak, Wegfiltrieren des Aluminiumhydroxyds und Ausschütteln des erkalteten Filtrates.

Ein aus dem gleichen Kaffee nochmals hergestellter wässeriger Auszug wurde auf 150 cm³ eingedampft, die heisse Lösung mit Ammoniak gefällt, aufgekocht, heiss filtriert und mit heissem Wasser nachgewaschen, bis das Gesamtfiltrat ca. 200 cm³ betrug. Nach der Extraktion mit Chloroform und Stickstoffbestimmung fand man 0,156 und 0,163% Coffein. Aus der extrahierten wässerigen Lösung konnten durch Aussalzen mit Chlornatrium und nochmaligem Ausschütteln mit 50 cm³ Chloroform weitere 0,02% Coffein gewonnen werden.

Nr. 53 Coffeingehalt nach Juckenack-Hilger-Wimmer 0,149%.

375 g des Kaffeeauszuges wurden auf 50 cm³ eingedampft, mit Ammoniak gefällt, aufgekocht und filtriert. In dem ca. 100 cm³ betragenden Filtrat fand man, nach 4-maligem Ausschütteln mit je 50 cm³ Chloroform 0,118% Coffein.

Nr. 54 Coffeingehalt nach Juckenack-Hilger-Wimmer 0,162%.

Das Filtrat des Kaffeeauszuges wurde auf 100 cm³ eingedampft, ammoniakalisch gemacht, aufgekocht, filtriert und mit ca. 100 cm³ heissem Wasser nachgewaschen. Die filtrierte Lösung wurde hierauf mit 75 g Kochsalz versetzt, zuerst mit 100 und dann drei Mal mit je 50 cm³ Chloroform geschüttelt. Im Rückstande der vereinigten Chloroformauszüge ist der Stickstoffgehalt bestimmt und auf Coffein umgerechnet worden. 3 auf diese Weise durchgeführte Bestimmungen ergaben 0,169%, 0,162% und 0,169% Coffein.

Bei einem weitern Versuch ist der auf 200 cm³ eingedampfte wässerige Auszug, ohne vorherige Ammoniakfällung, direkt mit 75 g Chlornatrium ausgesalzen und mit den angegebenen Mengen Chloroform extrahiert worden. Man fand 0,152% Coffein.

Die beim Ausschütteln mit Chloroform stets auftretenden äusserst störenden Emulsionen, welche durch Ammoniakfällung zwar verringert, aber doch nicht ganz beseitigt werden konnten, gaben Veranlassung das Ausschütteln mit Essigäther vorzunehmen. Nachdem man in der auf 100 cm³ eingedampften Flüssigkeit das Aluminium mit Ammoniak gefällt und filtriert hat, ist das Filtrat einmal mit 100 und drei Mal mit je 50 cm³ Essigäther geschüttelt, der Essigäther abdestilliert und der Stickstoffgehalt bestimmt worden. Der gefundene Coffeingehalt betrug 0,185%, und war somit zu hoch, wahrscheinlich weil durch Essigäther neben Coffein noch andere stickstoffhaltige Substanzen der Lösung entzogen wurden.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass bei der Ausschüttelung der wässerigen Lösung mit Chloroform richtige Coffeinwerte erhalten werden, wenn die Lösung mit Kochsalz gesättigt wird. Wegen der Emulsionen gestaltet sich das Ausschütteln mit Chloroform äusserst umständlich, und der Vorteil der Zeitersparnis gegenüber der 10-stündigen Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff im Soxhlet wird durch den Mehraufwand an Arbeit aufgehoben.

Da nun aber das Chloroform ein sehr gutes Lösungsmittel für Coffein ist, so wurde trotzdem versucht dasselbe für die Extraktion des Coffeins zu behalten und die störenden Emulsionsbildungen auf anderem Wege auszuschalten.

Die Möglichkeit dazu war gegeben in der

2. Ausschüttelung des Coffeins aus feuchten Pulvern.

Der leitende Gedanke war, einen wässerigen Kaffeeauszug herzustellen, diesen einzudampfen, mit einem Verteilungsmittel zu verreiben und das feuchte Pulver mit einem Extraktionsmittel auszuschütteln.

a) Das Verteilungsmittel.

20 g Kaffeepulver wurden mit 500 cm³ Wasser 15 Minuten unter Rückflusskühler gekocht, mit 70 cm³ Aluminiumacetatlösung und 1,5 g Natriumbikarbonat bei 70° gefällt, einmal aufgekocht, auf Zimmertemperatur abgekühlt, auf 620 g gefüllt und filtriert. Man dampfte 450 g Filtrat, entsprechend 15 g Kaffee, auf ca. 50 cm³ und nach dem Vermengen mit 11 g Aluminiumhydroxyd, fast zur Trockne ein und verrieb den Rückstand gleichmässig mit Quarzsand. Das erhaltene feuchte Pulver schüttelte man in einer dickwandigen Flasche 10 Minuten kräftig mit 150 cm³ Chloroform, liess einige Zeit stehen und goss hierauf die vollständig klare, hellgelbe Flüssigkeit ab. Aus 125 cm³ Coffeinlösung, entsprechend 12,5 g Kaffee, ist das Chloroform auf dem Wasserbade langsam abdestilliert, in dem Rückstande der Stickstoff bestimmt und auf Coffein umgerechnet worden.

In folgender Tabelle sind die nach der unveränderten Methode Juckenack-Hilger-Wimmer und nach obiger Vorschrift erhaltenen Coffeinwerte in % zusammengestellt:

Tabelle 7.

		Ju	ckenack-Hi	lger-Wimmer	Ab	gekürztes	Verfahre	en
Nr.	55		0,1	62	0,163	0,154	0,167	0,171
>>	56	(natürlicher Kaffee)	1,94	1,93		1,85	1,86	
>	57		0,094	0,093		0,1	21	
>>	58		0,2	47		0,2	868	

Es ist also eine im allgemeinen befriedigende Uebereinstimmung der nach den beiden Verfahren erhaltenen Coffeinwerte zu konstatieren.

Die weitern Versuche richteten sich dahin, die Fällung mit Aluminiumacetat und Natriumbikarbonat zu eliminieren, um den wässerigen Kaffeeauszug gleichzeitig für die Bestimmung des Coffeins und des wässerigen Extraktes verwenden zu können.

Zu diesem Behufe kochte man 20 g Kaffee mit 600 cm³ Wasser 15 Minuten unter Rückflusskühler, füllte nach dem Abkühlen mit Wasser direkt auf 620 g und filtrierte. 450 g Filtrat, entsprechend 15 g Kaffee, dampfte man auf 50 cm³ ein, versetzte mit 11 g Aluminiumhydroxyd, verdampfte fast zur Trockne, verrieb mit Sand und schüttelte 10 Minuten mit 150 cm³ Chloroform. Die abgegossene Chloroformlösung war braungelb, während die nach einer Vorbehandlung des wässerigen Kaffeeauszuges mit Aluminiumacetat und Natriumbikarbonat gewonnene Chloroformlösung nur hellgelb gefärbt war. Um nun einen genügend reinen Chloroformauszug des Coffeins für die Stickstoffbestimmung zu erhalten, versuchte man das Aluminiumhydroxyd durch andere Verteilungsmittel, welche gleichzeitig als Fällungsmittel für Verunreinigungen, wie Gerb- und Farbstoffe, dienen sollen, zu ersetzen.

Ein aus einer anderen Kaffeeprobe nach obiger Vorschrift hergestellter auf 50 cm³ eingedampfter Auszug ist statt mit Aluminiumhydroxyd zunächst mit 10 g Magnesia behandelt und weiter eingedampft worden. Da der erhaltene Rückstand äusserst voluminös war, so verwendete man später nur 3 und schliesslich 2,5 g Magnesia. Die mit Aluminiumhydroxyd bezw. Magnesia vermengten Kaffeeauszüge dampfte man fast zur Trockne ein, verrieb mit Quarzsand und schüttelte 10 Minuten mit 150 cm³ Chloroform. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms aus 125 cm³ Coffeinlösung, fand man in dem Rückstande, durch Stickstoffbestimmung, folgende Coffeinwerte in %.

Tabelle 8.

N.	kukanak Uilaa Wimma	Abgekürztes Verfahren						
Nr.	Juckenack-Hilger-Wimmer	11 g Al (0H)з	10 g MgO	3 g MgO	2,5 g MgO			
59 natürlicher Kaffee 60	1,94 1,93 0,247	1,97 1,95 0,255						
61	0,162	_	0,167 0,171	_	0,170			
62	0,094 0,093	_		0,089	_			

Aus obiger Tabelle geht hervor, dass sowohl mit Aluminiumhydroxyd als auch mit Magnesia richtige, mit der Methode *Juckenack-Hilger-Wimmer* übereinstimmende, Coffeinwerte erhalten werden.

Gleichzeitig mit dieser Arbeit und unabhängig von ihr war der Verfasser mit der Aufgabe beschäftigt aus wässerigen Coffeinrückständen, die als Nebenprodukt bei der Herstellung des coffeinfreien Kaffees erhalten wurden, das Coffein zu gewinnen. Es handelte sich um einige Tonnen einer zum Teil braunschwarzen Lösung, zum Teil dunkeln dickflüssigen Masse mit Geruch nach Essigsäure und durchschnittlichem Coffeingehalt von 7%.

Zunächst wurde eine Durchschnittsprobe mit Aetzkalk alkalisch gemacht um die Coffeinbase in Freiheit zu setzen. Das erhaltene Produkt ist versuchsweise mit wechselnden Mengen verschiedener Verteilungsmitteln zu feuchten Pulvern gleichmässig verrieben und mit Tetrachlorkohlenstoff im Soxhlet extrahiert worden. Von den angewendeten Verteilungsmitteln wie Bolus, gebrannter Gips, Bimstein und Calciumkarbonat, erzielte man mit letzterem die besten Resultate. Durch Behandeln der Coffeinrückstände mit einer Mischung von Calciumhydroxyd und Calciumkarbonat erhielt man leicht ein feuchtes Pulver, aus dem das Coffein quantitativ extrahiert werden konnte. Der gewonnene Coffeinauszug war dabei hellgelb, während die Coffeinauszüge aus den mit anderen Verteilungsmittel hergestellten Pulvern mehr oder weniger bräunlich waren.

Die hierbei gemachten Beobachtungen führten dazu, bei der Bestimmung des Coffeins eine Kalkmischung zu verwenden.

In 4 Kaffeeproben wurde der Coffeingehalt nach der auf Seite 61 bis 62 beschriebenen 2. Modifikation der Methode Juckenack-Hilger-Wimmer bestimmt.

Hierauf stellte man aus 20 g Kaffee einen wässerigen Auszug von der gleichen Konzentration, wie sie vom Schweizerischen Lebensmittelbuch für die Extraktbestimmung vorgeschrieben ist, her. Man erhitzte also 20 g Kaffee in einem tarierten Erlenmeyerkolben mit 400 cm³ Wasser, unter Rückflusskühler zum Sieden, kochte 10 Minuten, kühlte auf Zimmertemperatur ab, füllte auf 420 g und filtrierte. Nachdem man 300 cm³ Filtrat, entsprechend 15 g Kaffee, auf einem Asbestdrahtnetz auf ca. 50 cm³ eingedampft hat, versetzte man den Rückstand mit 10 g gefälltem, gepulvertem Calciumkarbonat, dampfte auf dem Wasserbade fast zur Trockne ein, verrieb mit Sand und schüttelte mit 150 cm³ Chloroform.

In gleicher Weise behandelte man die auf 50 cm³ eingedampften Kaffeeauszüge zwei anderer Kaffeeproben, welche mit einer Mischung von 9,5 g Calciumkarbonat und 0,5 g Calciumhydroxyd bezw. 9,8 g Calciumkarbonat und 0,2 g Calciumhydroxyd vermengt waren. Aus 125 cm³ der klaren Coffeinlösung destillierte man das Chloroform ab, bestimmte den Stickstoffgehalt und rechnete auf Coffein um.

Die mit 0,5 g Calciumhydroxyd und 9,5 g Calciumkarbonat behandelte Kaffeeprobe ergab etwas niedrige Coffeinwerte, was vielleicht auf das Erhitzen der stark alkalischen Mischung zurückzuführen ist (18, 40). Da zur Neutralisation des aus 20 g Kaffee hergestellten wässerigen Auszuges 0,15 g Calciumhydroxyd notwendig waren, so wurde, um ein schwach alkalisch reagierendes Präparat zu erhalten, 10 g einer Mischung, bestehend aus 98 g Calciumkarbonat und 2 g Calciumhydroxyd, verwendet. Ferner wurde der Kaffeeauszug durch Eindampfen soweit konzentriert, dass nach dem Behandeln mit der Kalkmischung ein weiteres Erhitzen nicht mehr notwendig war, sondern sofort mit Quarzsand verrieben und mit Chloroform extrahiert werden konnte.

Am besten war es den Kaffeeauszug auf ca. 10 g einzudampfen, nach dem Erkalten mit der Kalkmischung, hierauf mit Sand zu verreiben, um für die Ausschüttelung ein geeignetes feuchtes Pulver zu erhalten. Das Ausschütteln mit 150 cm³ Chloroform und die Coffeinbestimmung in 125 cm³ des klaren, hellgelben Auszuges, erfolgte genau so wie oben. Die erhaltenen Coffeinwerte in % zeigt:

Tabelle 9.

	Juckenack-Hilger-Wimmer	Kaffeeauszug 20/400. Eingedampft auf:							
Nr.	2. Modifikation	10 g CaCO ₃	$\begin{array}{c} 50~{\rm cm^3} \\ 9.5~{\rm gCaCO_3} + \\ 0.5~{\rm gCa(OH)_2} \end{array}$	9,8 g CaC	10 cm^3 203 + 0.2 g				
63	0,162	0,175	-	0,167					
64	0,107		0,086 0,093	0,109	_	-			
65	0,055	-			0,074	_			
66	0,308			_	-	0,265			

Durch Behandeln mit Kalk und Ausschütteln mit Chloroform erhielt man also Coffeinwerte, die mit den Zahlen, welche nach der modifizierten Methode *Juckenack-Hilger-Wimmer* gewonnen wurden, genügend übereinstimmen.

Aus den bisherigen Untersuchungen ist ersichtlich, dass sowohl mit dem einen als auch mit dem andern Verteilungsmittel brauchbare Coffeinwerte erhalten worden sind.

Es ist indessen hervorzuheben, dass mit der Kalkmischung ein Präparat erhalten wird, welches sich vermöge seiner Beschaffenheit mit Chloroform sehr gut ausschütteln lässt, während die mit anderen Verteilungsmitteln hergestellten Produkte entweder mehr oder weniger klebrig oder sehr voluminös sind und deren Ausschüttelung umständlich ist.

Ferner ist beim Vergleich der nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen Coffeinlösungen hinsichtlich Reinheit noch folgendes zu bemerken.

Die nach der Methode Juckenack-Hilger-Wimmer und deren verschiedenen Modifikationen, durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff im Soxhlet gewonnenen Coffeinlösungen waren im allgemeinen stark verunreinigt, nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs war der Rückstand braun. Wesentlich reiner (gelbbräunlich) waren die Coffeinrückstände, welche aus den mit Magnesia oder Calciumkarbonat behandelten Kaffeeauszügen, durch Ausschütteln mit Chloroform und Abdestillieren des Lösungsmittels erhalten wurden. Am reinsten erwiesen sich die Coffeinlösungen, welche aus den eingedampften, mit einer Kalkmischung verriebenen Kaffeeauszügen, durch Ausschütteln mit Chloroform isoliert wurden, der Coffeinrückstand war hier reingelb, er enthielt nur geringe Mengen fremder Substanzen.

Wiewohl nun diese fremden Verunreinigungen praktisch stickstofffrei waren und auf das Analysenergebnis keinen Einfluss hatten, so war es doch wünschenswert, ein möglichst reines Coffein für die Kjeldahlbestimmung zu haben, weil dann die Aufschliessung viel rascher erfolgte.

Aus den angeführten Gründen wurde für die weiteren Untersuchungen als Verteilungsmittel eine Kalkmischung gewählt und zwar eine solche aus 98 g Calciumkarbonat und 2 g Calciumhydroxyd.

b) Das Extraktionsmittel.

Das Ausschütteln des Coffeins erfolgte bis jetzt immer nur mit Chloroform. Es soll nun geprüft werden, ob andere Lösungsmittel, wie Tetrachlorkohlenstoff und Essigäther, sich hierzu ebensogut eignen.

In einem Kaffee fand man nach der Originalmethode Juckenack-Hilger-Wimmer 0,247 % Coffein.

2 Proben des gleichen Kaffees wurden sodann nach der 2. Modifikation obiger Methode untersucht. Je 20 g Kaffee kochte man also 15

Minuten mit 500 cm³ Wasser, fällte bei 70° mit den angegebenen Mengen Aluminiumacetatlösung und Natriumbikarbonat, füllte nach dem Erkalten auf 620 g und filtrierte. 450 g Filtrat wurden auf 50 cm³ eingedampft, mit Aluminiumhydroxyd versetzt, weiter eingedampft, mit Sand verrieben, die erhaltenen 2 feuchten Pulver mit je 150 cm³ Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt und in 125 cm³ Lösung die Stickstoffgehalte bestimmt. Der Chloroformauszug ergab einen Coffeingehalt von 0,268%, der Tetrachlorkohlenstoffauszug einen solchen von 0,167%.

Ferner sind die aus 2 anderen Kaffeeproben nach obiger Vorschrift hergestellten feuchten Pulver mit den angegebenen Mengen Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und in den Auszügen die Stickstoffgehalte bestimmt worden. Die Ergebnisse waren:

Tabelle 10.

	Coffeingehalt in 0/0'						
	im Chloroformauszug	im Tetrachlorkohlenstoffauszug					
Nr. 67	0,066	0,039					
» 68	0,101	0,033					

Schliesslich stellte man aus dem Kaffee mit 0,247% Coffein 2 wässerige Auszüge, durch 15 Minuten Kochen von je 20 g Kaffee mit 600 cm³ Wasser, unter Rückflusskühler, Füllen bei Zimmertemperatur auf 620 g und Filtrieren, her. Nach dem Eindampfen von 450 g Filtrat und Behandeln der Rückstände genau wie oben zuerst mit Aluminiumhydroxyd und dann mit Quarzsand, schüttelte man die 2 feuchten Pulver mit je 150 cm³ Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Aus 125 cm³ Lösung destillierte man die Lösungsmittel ab und bestimmte im Rückstande den Stickstoffgehalt. Im Chloroformauszug fand man 0,255%, im Tetrachlorkohlenstoffauszug nur 0,125% Coffein.

Die Chloroformauszüge ergaben also richtige Coffeinwerte, hingegen war der Coffeingehalt in den Tetrachlorkohlenstoffauszügen viel zu gering. Bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff muss eine 10—12-stündige Extraktion im Soxhlet vorgenommen werden. Die einfache Ausschüttelung erfolgt offenbar nicht quantitativ.

Ueber die Brauchbarkeit des Essigäthers zum Ausschütteln des Coffeins liegt nur ein orientierender Versuch vor. Aus einem Kaffee stellte man durch Kochen mit Wasser und Fällen mit Aluminiumacetatlösung und Natriumbikarbonat in gleicher Weise wie bei der 2. Modifikation der Methode Juckenack-Hilger-Wimmer einen Auszug her. Das durch Eindampfen dieses Auszuges und Verreiben des Rückstandes mit Aluminiumhydroxyd und Quarzsand gewonnene Pulver schüttelte man mit Essigäther aus und bestimmte in einem aliquoten Teil der Lösung den Stickstoffgehalt. Man erhielt so 0,272% Coffein, während die unveränderte Methode Juckenack-Hilger-Wimmer 0,162% Coffein ergab. Die

oben auf Seite 64 anlässlich der Ausschüttelung des Coffeins aus wässerigen Lösungen gemachte Beobachtung, dass durch Essigäther neben Coffein noch andere stickstoffhaltige Substanzen der Lösung entzogen werden, scheint sich auch hier zu bestätigen.

Zusammenfassend ergibt sich, dass durch die Ausschüttelung des Coffeins aus feuchten Pulvern, sowohl die Fällung mit Aluminiumacetatlösung und Natriumbikarbonat als auch die 10-stündige Extraktion im Soxhlet umgangen werden kann.

Am zweckmässigsten ist es, den auf 10 g eingedampften und erkalteten wässerigen Kaffeeauszug 20/400 mit einer Mischung aus 9,8 g Calciumkarbonat und 0,2 g Calciumhydroxyd zu verreiben, das Präparat mit Quarzsand zu vermengen und hierauf mit Chloroform auszuschütteln.

Der wässerige Extrakt.

Für die Bestimmung des wässerigen Extraktes in geröstetem Kaffee schreibt das Schweizerische Lebensmittelbuch (36) die Methode von Trillich (41, 42) vor:

«10 g feingemahlener Kaffee werden mit 200 cm³ Wasser übergossen und das Gesamtgewicht nach Zugabe eines Glasstabes, festgestellt. Sodann wird unter Umrühren und unter Vermeidung des Ueberschäumens zum Kochen erhitzt und 5 Minuten im Kochen erhalten. Nach dem Erkalten wird mit destilliertem Wasser auf das ursprüngliche Gewicht aufgefüllt, gut durchgemischt und filtriert. 25—50 cm³ des Filtrates werden auf dem Wasserbad eingedampft und im Wassertrockenschrank 3 Stunden getrocknet.»

Bei der sukzessiven Vereinfachung der Methode Juckenack-Hilger-Wimmer ist man schliesslich dazu gelangt, für die Coffeinbestimmung einen reinen Kaffeeauszug, dem weder Aluminiumacetat noch Natriumbikarbonat zugesetzt worden war, zu verwenden. Es lag nun der Gedanke nahe in diesem Kaffeeauszug gleichzeitig auch den wässerigen Extrakt zu bestimmen.

In 4 Kaffeeproben bestimmte man den wässerigen Extraktgehalt nach Vorschrift des Schweizerischen Lebensmittelbuches, hierauf stellte man aus diesen Kaffeeproben wässerige Auszüge durch 15 Minuten Kochen von je 20 g Kaffee mit 500 cm³ Wasser unter Rückflusskühler, her, füllte bei Zimmertemperatur auf 520 g und filtrierte. 50 cm³ des Filtrates, entsprechend 2 g Kaffee, dampfte man auf dem Wasserbade ein, trocknete den Rückstand 3 Stunden im Wassertrockenschranke und wog nach dem Erkalten. Die gefundenen Extraktgehalte in % zeigt folgende

-			
Tal	he/	10	77

		7400770	
		Methode Schweizerisches Lebensmittelbuch	Kaffeeauszug 20/500
Nr.	69	26,26	27,38
>>	70	23,92	24,92
>>	71	24,98	25,78
>>	72	23,32	24,05

Im Kaffeeauszug 20/500 ist somit durchschnittlich ca. 1% Extrakt mehr als nach der Methode des Schweizerischen Lebensmittelbuches gefunden worden.

Für die auf Seite 66—67 und Tabelle 9 beschriebenen Coffeinbestimmungen in den 4 Kaffeeproben Nr. 63, 64, 65 und 66 verwendete man Kaffeeauszüge von der gleichen Konzentration wie sie das Schweizerische Lebensmittelbuch für die Extraktbestimmung verlangt. Beim Kochen von 20 g Kaffee mit 400 cm³ Wasser und Filtrieren des Auszuges erhielt man 360—365 cm³ Filtrat. 300 cm³ wurden für die bereits erwähnten Coffeinbestimmungen gebraucht und in 50 cm³, entsprechend 2,5 g Kaffee, sind nach Eindampfen und 3-stündigem Trocknen folgende Extraktgehalte ermittelt worden:

Tabelle 12.

		Extrakte in	0/0
		Methode Schweizerisches Lebensmittelbuch	Kaffeeauszug 20/400
Nr.	73	23,14	23,54
>>	74	23,93	24,46
>>	75	24,40	25,00
>>	76	26,84	27,72

Man erhielt also auch im Kaffeeauszug 20/400 mehr Extrakt als nach der Methode des Schweizerischen Lebensmittelbuches. Offenbar findet durch 15 bezw. 10 Minuten langes Kochen unter Rückflusskühler eine intensivere Extraktion des Kaffees als durch 5 Minuten Kochen im offenen Gefäss statt.

Wollte man den Totalextrakt erhalten, so müsste erschöpfend ausgezogen werden wie es Tatlock und Thomson (38, 39) tun.

Müller (29) fand in 7 Kaffeeproben nach den Methoden Trillich, sowie Tatlock und Thomson für den Extrakt folgende Mittelwerte:

Tabelle 13.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Trillich, 5 Min. Kochen							
Tatlock und Thomson Totalextraktion	26,89	27,09	26,67	27,88	25,89	27,12	27,93

Es ist auch vorgeschlagen worden (15, 16, 30, 33, 34, 35, 37) die spezifischen Gewichte der Kaffeeauszüge zu bestimmen und die entsprechenden Extraktgehalte in Tabellen abzulesen.

Nachstehend seien die spezifischen Gewichte von 8 Auszügen, die durch 10 Minuten Kochen von 20 g Kaffee in 400 cm³ Wasser hergestellt worden sind, sowie die dazugehörigen Extrakte mitgeteilt. Zum Vergleich sind auch die Extraktgehalte, wie sie in den betreffenden Kaffeeproben nach der Methode Trillich bestimmt wurden, angeführt.

	Tabelle 14.								
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
/400	Spez. Gewicht	1,0046	1,0049	1,0045	1,0043	1,0047	1,0046	1,0046	1,0044
ng 20	Spez. Gewicht Extrakt aus Tabelle Extrakt gewogen .	23,6	25,2	23,2	22,2	24,2	23,6	23,6	22,6
Ausz	Extrakt gewogen .	22,60	24,26	21,56	21,00	22,84	22,64	22,16	21,32
Ex	trakt nach Trillich .	22,26	23,54	21,30	20,58	22,34	22,10	21,74	20,86

Aus dem spezifischen Gewicht der Lösung 20/400 fand man also in den Tabellen von Pritzker und Jungkunz (34) 0,94-1,64% mehr Extrakt als durch Eindampfen dieser Lösung und Wägung des 3 Stunden getrockneten Rückstandes, und um 1,34-1,90% mehr als nach der Trillichschen Methode.

Auf Grund der bisherigen Untersuchungsergebnisse gelangt man zur folgenden

neuen Methode zur gleichzeitigen Bestimmung des wässerigen Extraktes und des Coffeins in Kaffee.

20 g des zu einem feinem Pulver gemahlenen Kaffees werden in einem tarierten Erlenmeyer-Literkolben mit 400 cm³ destilliertem Wasser zum Sieden erhitzt und 10 Minuten unter Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird der Kolbeninhalt durch Zugabe von Wasser auf 420 g gebracht und durch ein Faltenfilter von 18 cm Durchmesser filtriert.

Von dem 360—365 cm³ betragenden Filtrat verwendet man 50 cm³ für Bestimmung des wässerigen Extraktes und in 300 cm³ wird das Coffein bestimmt.

I. Bestimmung des wässerigen Extraktes.

50 cm³ Filtrat entsprechend 2,5 g Kaffee werden in einer flachen ca. 75 cm³ fassenden Aluminiumschale auf dem Wasserbade eingedampft, im Wassertrockenschranke 3 Stunden getrocknet und nach dem Erkalten gewogen.

II. Bestimmung des Coffeins.

300 cm³ des filtrierten wässerigen Auszuges, entsprechend 15 g Kaffee, werden in einer tarierten Porzellanschale auf dem Asbestdrahtnetz bis zur Hälfte und hierauf auf dem Wasserbade soweit eingedampft, dass das Gewicht des Schaleninhaltes nach dem Erkalten 10 g beträgt. Man verreibt diesen Rückstand mit 10 g einer Mischung, bestehend aus 98 g gefälltem, pulverisiertem Calciumkarbonat und 2 g pulverisiertem Calciumhydroxyd, zu einer homognen, pastenartigen, braunen, bei Rohkaffee hellgrünen, Masse, fügt ca. 70 g Quarzsand hinzu und verreibt weiter bis ein gleichmässiges, feuchtes Pulver entsteht. Dieses wird in einer dickwandigen, weithalsigen, ca. 350 cm³ fassenden Flasche mit 150 cm³ Chloroform kräftig geschüttelt, kurze Zeit absitzen gelassen und die vollständig klare, hellgelbe Chloroformlösung des Coffeins abgegossen.

125 cm³ Lösung, entsprechend 12,5 g Kaffee, gibt man in einen 200 cm³ fassenden Kjeldahlkolben und destilliert, nach Zugabe einiger Körnchen Bimstein, das Chloroform vollständig ab.

Nun wird der Rückstand mit 2 g einer Mischung aus Kaliumsulfat und Kupfersulfat (1:1) versetzt, zuerst 10 cm³ Wasser und dann 10 cm³ konzentrierte Schwefelsäure zugefügt und nach Kjeldahl aufgeschlossen. Nach Zusatz von überschüssiger Lauge wird das gebildete Ammoniak in üblicher Weise abdestilliert und in $\frac{n}{2}$ oder $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure, der etwas Kongorot als Indikator zugesetzt worden war, aufgefangen.

1 cm 3 $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure entspricht 4,853 mg wasserfreiem Coffein.

A. Erläuterungen zur Ausführung der Coffeinbestimmung.

1. Herstellung des Kaffeeauszuges.

Das Kochen der 20 g Kaffee mit 400 cm³ Wasser erfolgt am besten im Jenaerkolben. Da das Gemisch bei Siedebeginn plötzlich stark aufschäumt, ist es ratsam, das Erhitzen auf einem Asbestdrahtnetz vorzunehmen und sobald die Flüssigkeit zu sieden beginnt, die Flamme kleiner zu machen und den Kolben umzuschwenken; beim weitern Kochen findet dann kein Schäumen mehr statt.

Um genügend Filtrat zu erhalten, soll das angewendete Filter nicht grösser als 18 cm im Durchmesser sein, da sonst vom Filter grössere Flüssigkeitsmengen zurückgehalten und weniger als die notwendigen 350 cm³ Filtrat für die Extrakt- und Coffeinbestimmung gewonnen werden.

2. Gewinnung des Coffeins.

Beim Eindampfen des Filtrates wird ein Anbrennen des Kaffee-Extraktes vermieden, wenn das Erhitzen zunächst auf einem Asbestdrahtnetz und dann auf dem Wasserbade erfolgt. Für die Kalkmischung ist gefälltes, pulverisiertes Calciumkarbonat, und zwar das leichte Pulver, zu verwenden, weil es sich infolge seiner porösen, voluminösen Beschaffenheit sehr leicht mit dem eingedampften Filtrat zu einer pastenartigen Masse verarbeiten lässt. Das schwere Calciumkarbonat ist hiezu weniger geeignet. Das Verreiben mit Quarzsand bezweckt die coffeinhaltige Kalkmasse zu verteilen und sie beim Ausschütteln dem Extraktionsmittel allseitig zugänglich zu machen. Ferner wird die Kalkmasse durch den Sand schwerer, sie sinkt rasch zu Boden und die oben-

stehende klare Chloroformlösung kann sodann bequem abgegossen werden. Das Schütteln erfolgt von Hand, oder was besser ist, auf der Schüttelmaschine. Im letztern Falle genügt es 5 Minuten tüchtig zu schütteln um das Coffein quantitativ zu extrahieren. Man erhält gewöhnlich 135—140 cm³ Chloroformlösung, sodass immer 125 cm³ für die Coffeinbestimmung zur Verfügung stehen. Das Abdestillieren des Chloroforms, welches im Aufschliessungskolben erfolgt, geschieht langsam, um ein Mitreissen von Coffein mit den Chloroformdämpfen zu vermeiden.

3. Stickstoffbestimmung. *)

Man erhitzt den Kolben, nachdem der Inhalt von der Schwefelsäure vollständig benetzt ist, über kleiner Flamme zum Verjagen des Wassers, steigert die Temperatur bis zum lebhaften Sieden der Schwefelsäure und setzt das Erhitzen fort bis die Flüssigkeit rein grünblau und nach dem Erkalten farblos geworden ist.

Das Aufschliessen dauert gewöhnlich 30 Minuten. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Lauge alkalisch gemacht und das Ammoniak abdestilliert. Als Vorlage dient $\frac{n}{10}$ oder $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure. Handelt es sich um coffeinfreien Kaffee, so genügt es 10 cm³ $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure vorzulegen, beim natürlichen Kaffee wird $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure vorgelegt, oder es wird statt 300 cm³ eine kleinere Menge des wässerigen Kaffeeauszuges zur Untersuchung genommen.

Zur Orientierung über den ungefähren Coffeingehalt des Kaffees und somit über die Menge der vorzulegenden Schwefelsäure, wird der verbliebene, für die Stickstoffbestimmung nicht verbrauchte Teil (10 bis 15 cm³) der coffeinhaltigen Chloroformlösung in einem kleinen, tarierten Bechergläschen eingedunstet, der Rückstand eine halbe Stunde im Wassertrockenschranke getrocknet und nach dem Erkalten als Coffein gewogen. Diese annähernde Bestimmung leistet namentlich bei natürlichem Kaffee oft sehr gute Dienste.

^{*)} Um die Stickstoffbestimmung zu eliminieren, ist versucht worden, den Coffeingehalt im Chloroformrückstand colorimetrisch zu bestimmen. Das Coffein wurde mit Chlorwasser zu Amalinsäure (Tetramethylalloxantin) oxydiert, diese mit Ammoniak oder Alkali behandelt und die entstandene purpurrote bezw. blaue Färbung mit derjenigen einer Lösung von bekanntem Coffeingehalt verglichen. Die bisherigen Ergebnisse waren aber nicht befriedigend.

Bessere Resultate werden erhalten durch Reinigung des Coffeins und Wägung desselben. Als gutes Reinigungsmittel hat sich verdünnte Lauge erwiesen. Gelbbraune Chloroformlösungen des Coffeins werden durch Schütteln mit Kali- oder Natronlauge weitgehend entfärbt. Nach Abdestillieren des Chloroforms, Trocknen und Wägen des Rückstandes, erhält man Werte, welche mit den aus dem Stickstoffgehalt berechneten Zahlen ziemlich gut übereinstimmen.

Die Untersuchungen über die Bestimmungen des Coffeins auf colorimetrischem Wege, sowie durch Reinigung und Wägung, werden fortgesetzt.

Aus 2 Mol Coffein bilden sich beim Aufschliessen mit Schwefelsäure 8 Mol Ammoniak:

1 Mol C_8 H_{10} O_2 $N_4=194$, 110 g Coffein, entspricht daher 4 Mol Ammoniak oder 4000 cm³ Normallösung.

1 cm³ Normallösung zeigt somit
$$\frac{194,110}{4000} = 0.04853$$
 g Coffein an. 1 cm³ $\frac{n}{10}$ - Lösung » » 4,853 mg » »

Nachfolgend geben wir eine

III. Zusammenstellung der Ergebnisse

einer grössern Zahl von Extrakt- und Coffeinbestimmungen nach der neuen Methode, verglichen mit den Extraktgehalten, welche nach Vorschrift des Schweizerischen Lebensmittelbuches, sowie mit den Coffeinwerten die nach der 2. Modifikation der Methode Juckenack-Hilger-Wimmer gefunden wurden (Tabelle 15).

Aus folgender Tabelle ist ersichtlich, dass nach dem neuen Verfahren höhere Extraktgehalte als nach der *Trillich*'schen Methode gewonnen werden, und zwar beträgt der Mehrgehalt an Extrakt 0,02—0,94%.

Hinsichtlich der Coffeingehalte ist folgendes zu bemerken: Im allgemeinen sind auch hier, die nach dem neuen Verfahren erhaltenen Werte etwas höher als nach der 2. Modifikation der Methode Juckenack-Hilger-Wimmer. Die Differenzen sind aber unbedeutend, sie betragen 0,020—0,025% bei denjenigen Kaffeeproben, welche nach der modifizierten Methode Juckenack-Hilger-Wimmer nur 8 Stunden mit Tetrachlor-kohlenstoff im Soxhlet extrahiert wurden, und unter 0,020%, wenn die Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff nicht weniger als 10 Stunden dauerte.

Einzig bei den Rohkaffees «Santos Perl» und «Mocca» betrugen die Differenzen 0,07% bezw. 0,06%.

Zum Schluss seien noch die Untersuchungsergebnisse eines natürlichen, gerösteten, coffeinreichen Kaffees, ferner eines solchen, dem das Coffein teilweise entzogen worden ist und eines coffeinarmen Kaffees genannt.

Die Extraktionsdauer mit Tetrachlorkohlenstoff im Soxhlet betrug hier sowohl bei der zweiten Modifikation als auch bei der unveränderten Methode *Juckenack-Hilger-Wimmer* 15 Stunden.

Tabelle 15.

	EX	trakt ⁰ / ₀	Coffein ⁰ / ₀		
Nr.	1. Neue	2. Schweizerisches	3. Neue	4. 2. Modifikation der	
	Methode	Lebensmittelbuch	Methode	Methode Juckenack-Hilger-Wimm	
77	20,84	20,50	0,119	0,101	
78	21,18	20,79	0,119	0,094	
79	21,04	20,71	0,111	0,102	
80	24,28	23,76	0,070	0,063	
81	24,22	24,26	0,128	0,110	
82	20,58	20,36	0,117	0,104	
83	21,14	20,66	0,117	0,107	
84	23,20	22,44	0,167	0,151	
85	23,48	22,92	0,231	0,211	
86	23,86	23,60	0,222	0,198	
87	24,24	23,88	0,074	0,063	
88 Rohkaffee ,Santos Perl'			1,01	0,94	
89	22,50	22,26	0,117	0,107	
90	22,16	21,80	0,158	0,143	
91 Kaffee, natürlicher	27,52	27,00	1,18	1,18	
92	22,20	21,60	0,181	0,162	
93	23,60	23,08	0,128	0,113	
94 Kaffee-Surrogat Virgo		20,00	0,179	0,172	
95	24,80	24,64	0,082	0,065	
96	22,40	21,82	0,179	0,167	
97	25,74	25,12	0,136	0,122	
98	19,68	18,74	0,113	0,107	
99	22,34	21,74	0,113	0,089	
100	21,78	21,76	0,125	0,101	
101	24,70	23,76	0,085	0,070	
102	21,68	21,08	0,128	0,112	
103	21,64	21,04	0,177	0,172	
104	18,20	18,00	0,103	0,088	
105	22,76	22,14	0,161	0,152	
106	22,88	22,32	0,161	0,143	
107	21,32	20,64	0,115	0,117	
108	21,52	20,90	0,124	0,110	
109	21,48	21,12	0,136	0,120	
110	22,60	22,26	0,093	0,096	
111	24,26	23,54	0,088	0,085	
112	21,56	21,30	0,253	0,240	
113	21,00	20,58	0,159	0,152	
114	22,84	22,34	0,097	0,088	
115	22,64	22,10	0,126	0,110	
116	22,16	21,74	0,099	0,084	
117	21,32	20,86	0,115	0,110	
118	24,68	24,28	0,148	0,136	
119	24,20	23,96	0,132	0,122	
120	24,76	23,92	0,074	0,068	
121	24,86	24,06	0,072	0,067	
122			0,119	0,129	
123	24,20	23,96	0,082	0,065	
124	23,02	22,40	0,120	0,115	
125	22,60	22,26	0,072	0,067	
126	23,78	23,52	0,076	0,058	
127	22,28	21,60	0,054	0,050	
128			0,048	0,040	
129 Rohkaffee Mocca.		_	1,05	0,99	

Tabelle 16.

	Extr	akt ⁰ / ₀	Coffein ⁰ / ₀			
Nr.	Neue Methode	Schweizerisches Lebensmittelb.	Neue Methode	Juckenack-Hi 2. Modifikation	lger-Wimmer Originalmethode	
130 natürlicher Kaffee .	26,80	26,12	1,82	1,85	1,94	
131 Kaffee-Mischung .	23,90	23,52	0,477	0,501	0,500	
132 coffeinarmer Kaffee	24,74	23,96	0,239	0,243	0,247	

Wenn also nach Juckenack-Hilger-Wimmer 15 Stunden mit Tetrachlorkohlenstoff im Soxhlet extrahiert wird, so fallen die Coffeinwerte um ein Geringes höher aus als nach der neuen Methode. Die Unterschiede sind aber auch hier unwesentlich und die Uebereinstimmung ist als gut zu bezeichnen.

Zusammenfassung.

1. Es werden vergleichende Coffeinbestimmungen nach den Methoden Juckenack-Hilger-Wimmer, Lendrich und Nottbohm, sowie Fendler und Stüber angeführt. Die nach Juckenack-Hilger-Wimmer durch Wägung erhaltenen Werte sind viel zu hoch und unbrauchbar. Um richtige Zahlen zu erhalten muss im Rohcoffein der Stickstoff bestimmt und auf Coffein umgerechnet werden.

Bei den Methoden Lendrich und Nottbohm, sowie Fendler und Stüber stimmen die durch Wägung gefundenen Coffeingehalte mit denen aus dem Stickstoff berechneten im allgemeinen genügend überein. Wenn es sich um genaue Analysen handelt, so ist auch hier das Coffein aus dem Stickstoff zu berechnen.

Vergleicht man die aus der Stickstoffbestimmung berechneten Coffeinwerte nach den drei Methoden, so ist eine befriedigende Uebereinstimmung zu konstatieren.

- 2. Es wird gezeigt, dass nach Lendrich und Nottbohm zu niedrige Coffeinwerte erhalten werden, wenn die wässerige Lösung eingedampft, der Rückstand lange getrocknet und hierauf mit Chloroform extrahiert wird. Damit wird die bekannte Tatsache bestätigt, dass das Coffein aus getrockneten Pulvern quantitativ nicht extrahiert werden kann.
- 3. Beim Ausschütteln wässeriger Kaffeeauszüge mit Chloroform gelingt es nicht das Coffein dem Lösungsmittel restlos zu entziehen. Um eine quantitative Ausbeute zu erhalten, ist die Lösung mit Kochsalz zu sättigen und hierauf zu extrahieren.
- 4. Im städtischen Laboratorium in Zürich erfolgen die Coffeinbestimmungen nach der Methode *Juckenack-Hilger-Wimmer*. Da diese Methode umständlich und zeitraubend ist, so wird ein neues Verfahren beschrieben, welches gestattet, das Coffein und den wässerigen Extrakt

gleichzeitig und rasch zu bestimmen. Dieses Verfahren ist bei geröstetem und rohem, ferner bei natürlichem und coffeinfreiem Kaffee anwendbar.

- 5. Das neue Verfahren zur Coffeinbestimmung beruht im wesentlichen auf der Ausschüttelung des aus dem wässerigen Kaffeeauszug, durch Verreiben mit einer Kalkmischung und Quarzsand hergestellten feuchten Pulvers, mit Chloroform. Bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff gelingt die Ausschüttelung nicht, sondern es muss mindestens 10 Stunden im Soxhlet extrahiert werden.
- 6. Die Extraktgehalte nach dem neuen Verfahren sind um 0,02 bis 0,94% höher als nach der Methode des Schweizerischen Lebensmittelbuches, was mit der intensiveren Extraktion des Kaffeepulvers zusammenhängt.

Die nach dem neuen Verfahren gefundenen Coffeinwerte stimmen mit denjenigen nach *Juckenack-Hilger-Wimmer* überein, wenn bei der letztern Methode nicht unter 10 Stunden extrahiert wird.

Literatur.

- 1. Abderhalden E., Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 8, Lieferung 88, Seite 790.
- 2. Ebenda, Seite 793.
- 3. Ebenda, Seite 795.
- 4. Ebenda, Seite 794.
- 5. Beitter A., Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft, 1901, 11, 339.
- 6. Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel. Herausgegeben vom kaiserlichen Gesundheitsamte. Berlin 1915. Springer, H. 5.
- 7. Fendler G. und Stüber W., Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, 1914, 28, 13.
- 8. Ebenda, Seite 9.
- 9. Gadamer A., Archiv der Pharmazie, 1899, 237, 58.
- 10. Ebenda und 1909, 18, 299.
- 11. Grossfeld J. u. Steinhoff G., Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel, 1931, 61, 42.
- 12. Ebenda, Seite 45.
- 13. Hefelmann R., Zeitschrift für öffentliche Chemie, 1908, XIV, 448.
- 14. Helberg E. und Högl O., Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, 1927, XVIII, 358.
- 15. Hygino da Silva, Revista de Chimica pura e applicada, 1906, 2, 66-68.
- 16. Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, 1907, 14, 235.
- 17. Juckenack A. und Hilger A., Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, über forense Chemie und Pharmakognosie, 1897, IV, 49 und 151.
- 18. Ebenda, Seite 145.
- 19. Vierteljahresschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie, der Nahrungs- und Genussmittel, 1897, XII, 46 und 204.
- 20. Katz J., Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft, 1902, 12, 250.
- 21. König J., Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, 1918, III. Band, 3. Teil, Seite 167.
- 22. Ebenda, Seite 163.
- 23. Ebenda, Seite 161.
- 24. Ebenda, Seite 166.

- 25. Lendrich K. u. Murdfield R., Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, 1908, 16, 656.
- 26. Lendrich K. und Nottbohm E., Ebenda, 1909, 17, 247.
- 27. Ebenda, Seite 241.
- 28. Maier H. W., Schweizer Archiv für Neurologie und Psychiatrie, 1921, Bd. IX, Seite 246.
- 29. Müller W., Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, 1926, XVII, 305.
- 30. Muter J., A short Manual of analytical Chemistry, London, 1903, 182.
- 31. Petit A. und Terrat P., Journal de Pharmacie et de Chimie, 1896, 3, 325.
- 32. Chemiker-Zeitung, 1896, Repertorium 181.
- 33. Pritzker J. u. Jungkunz R., Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel, 1926, 51, 96.
- 34. Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, 1921, 41, 145.
- 35. Riche und Rémont, Repertorium für analytische Chemie, 1883, 139.
- 36. Schweizerisches Lebensmittelbuch. 3. Aufl., 1917, 190. Verlag von Zimmermann & Cie. A.-G., Kapellenstrasse 6, Bern.
- 37. Skalweit J., Repertorium für analytische Chemie, 1882, 227.
- 38. Tatlock R. R. und Thomson R. T., Journal of the Society of Chemical Industry London, 138-140.
- 39. Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, 1911, 21, 569.
- 40. Trillich H. u. Göckel H., Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, über forense Chemie und Pharmakognosie, 1897, IV, 78.
- 41. Trillich H., Ebenda, 1894, I, 413.
- 42. Vierteljahresschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Nahrungs- und Genussmittel, 1894, IX, 351.
- 43. Waentig P., Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte, 1906, 23, 315.

Zur Frage des Nachweises von gezuckerten Weinen.

Von Dr. STAN. KRAUZE.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Die Feststellung der Zuckerung des Weines ist eine der schwierigsten und bis jetzt ungelösten Fragen der Lebensmittelchemie. Die betreffende Literatur ist trotz der grossen Wichtigkeit des Problems nicht sehr reich.

Schon im Jahre 1910 haben sich F. Schaffer und E. Philippe¹) mit der Unterscheidung von gezuckerten und ungezuckerten Weinen beschäftigt. Sie haben nach der Methode von S. Rothenfusser²) gearbeitet. Die untersuchten Weine wurden vorher neutralisiert, dann mit Kaseinlösung und Ammoniak-Bleiessigmischung vorbehandelt und filtriert. Unter diesen Umständen wurden die Monosen (Hexosen) ausgefällt; im Filtrat sollte nur Saccharose vorhanden sein. Diese gab mit dem Diphenylaminreagens von Rothenfusser nach 10 minutenlangem Erwärmen im kochenden Wasserbade eine blaue Färbung. Von 44 Schaffhauser Weinen, welche als gallisiert deklariert worden waren, gaben nur 3 eine deutliche Reaktion; bei den anderen Proben versagte die Methode. Darauf hat

¹⁾ Mitt., 1, 303 (1910).

²) Z. U. N. G., 18, 135 (1909); 19, 261 (1910).