

**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. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 08.02.2025

**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.

Einleitung.	Seite
<i>Coffeingehalt</i> . . . . .	55—70
I. Vergleichende Coffeinbestimmungen nach den Methoden Juckenack-Hilger-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. Wässriger Coffeinauszug . . . . .	61
B. Gewinnung des Rohcoffeins . . . . .	62
1. Ausschüttelung des Coffeins aus der wässrigen Lösung . . . . .	62
2. Ausschüttelung des Coffeins aus feuchten Pulvern . . . . .	64
a) Das Verteilungsmittel . . . . .	64
b) Das Extraktionsmittel . . . . .	68
<i>Der wässrige Extrakt</i> . . . . .	70—72
<i>Neue Methode zur gleichzeitigen Bestimmung des wässrigen Extraktes und des Coffeins in Kaffee</i> . . . . .	72—77
I. Bestimmung des wässrigen 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
<i>Zusammenfassung</i> . . . . .	77—78
<i>Literatur</i> . . . . .	78—79

## Einleitung.

Im städtischen Laboratorium in Zürich werden seit mehreren Jahren sehr viel Bestimmungen des Coffeins und des wässrigen 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 cm<sup>3</sup> Wasser zum Sieden erhitzt, 20 g des fein gemahlene 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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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 Coffeinelösung in einen Kjeldahlkolben, destilliert den Tetrachlorkohlenstoff ab und bestimmt im Rückstande den Stickstoff. 1 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{4}$  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 cm<sup>3</sup> Wasser durchfeuchtet. Nach den Festsetzungen des *deutschen Gesundheitsamtes* (3, 6, 23) wird der gemahlene Kaffee nicht mit Wasser, sondern mit 10 cm<sup>3</sup> einer 10%igen Ammoniaklösung verrührt, im übrigen wird genau wie bei *Lendrich* und *Nottbohm* gearbeitet.

Es wurden nun je 20 g einer fein gemahlene Kaffeeprobe mit Wasser und Ammoniak behandelt, das Coffein ist aus der mit Kaliumpermanganat gereinigten, wässrigen Lösung ausgeschüttelt und gewogen worden. Nach Feststellung des Gewichtes bestimmte man in den beiden Coffeintrüben 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 wässrigen Lösung sind zwei Möglichkeiten vorhanden:

1. Das Coffein wird direkt aus der wässrigen Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt.
2. Die wässrige 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 Kaffeepulver wurde mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser durchfeuchtet.
2. Die Extraktionsdauer mit Tetrachlorkohlenstoff betrug 8 Stunden.
3. Das Coffein wurde direkt aus der wässerigen Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt.
4. Der Coffeingehalt wurde stets aus dem Stickstoffgehalt berechnet.

### 3. Methode G. Fendler und W. Stüber.

Nach dem Vorschlage von *Kreis* empfohlen *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-Hilger-Wimmer		Lendrich und Nottbohm		Fendler und Stüber	
	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 Tetrachlorkohlenstoff 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:

Tabelle 3.

Juckenack-Hilger-Wimmer		Lendrich und Nottbohm		Fendler und Stüber	
Gewogen	Aus dem N berechnet	Gewogen	Aus dem N berechnet	Gewogen	Aus dem N berechnet
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**

0,21 %

0,07 %

**Lendrich und Nottbohm**

0,13 %

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
Coffein aus dem	0,25 %	0,13 %
Stickstoff berechnet	0,12 %	0,07 %

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 wässriger 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 wässrigen Coffeinauszuges und die Isolierung des Rohcaffeins.

### A. Wässriger Coffeinauszug.

#### 1. Modifikation.

20 g des feingemahlten, gerösteten Kaffees wurden in einem tarierten Erlenmeyer-Literkolben mit  $500 \text{ cm}^3$  Wasser zum Sieden erhitzt und eine *halbe Stunde* unter Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten auf ca.  $70^\circ$  fügte man  $70 \text{ cm}^3$  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.  $50 \text{ cm}^3$  eingedampft, mit 11 g gefällttem, 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.  $1 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$  Schwefelsäure entspricht 0,00485 g wasserfreiem Coffein.

Nachstehende Tabelle gibt die gefundenen Coffeinwerte in Prozenten an:

*Tabelle 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<sup>3</sup> 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 ‰
» 46	0,126 ‰	0,123 ‰
» 47	0,271 ‰	0,245 ‰

Auch hier ist die Uebereinstimmung gut.

## 3. Modifikation.

Man kochte 20 g einer Kaffeeprobe mit 450 cm<sup>3</sup> Wasser 15 Minuten unter Rückflusskühler, setzte die angegebenen Mengen Aluminiumacetat-lösung 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 ‰

## 4. Modifikation.

Der Kaffee wurde mit 400 cm<sup>3</sup> 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.

Tabelle 6.

	Originalmethode Juckenack-Hilger-Wimmer	4. Modifikation
Nr. 49	0,232 ‰	0,227 ‰
» 50	0,283 ‰	0,290 ‰

Aus obigen vier Versuchsreihen geht hervor, dass ein *viertelstündiges Kochen mit 400 cm<sup>3</sup> 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 Rohcaffeins.

### 1. Ausschüttelung des Caffeins 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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> eingedampfte mit  $\frac{n}{10}$  Schwefelsäure angesäuerte Kaffeeauszug wurde ausgeäthert, von der Aetherschicht getrennt, ammoniakalisch gemacht, 4 Mal mit je 50 cm<sup>3</sup> 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 wässriger Auszug wurde auf 150 cm<sup>3</sup> eingedampft, die heisse Lösung mit Ammoniak gefällt, aufgeköcht, heiss filtriert und mit heissem Wasser nachgewaschen, bis das Gesamtfiltrat ca. 200 cm<sup>3</sup> betrug. Nach der Extraktion mit Chloroform und Stickstoffbestimmung fand man 0,156 und 0,163% Coffein. Aus der extrahierten wässerigen Lösung konnten durch Ausfällen mit Chlornatrium und nochmaligem Ausschütteln mit 50 cm<sup>3</sup> Chloroform weitere 0,02% Coffein gewonnen werden.

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

375 g des Kaffeeauszuges wurden auf 50 cm<sup>3</sup> eingedampft, mit Ammoniak gefällt, aufgeköcht und filtriert. In dem ca. 100 cm<sup>3</sup> betragenden Filtrat fand man, nach 4-maligem Ausschütteln mit je 50 cm<sup>3</sup> Chloroform 0,118% Coffein.

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

Das Filtrat des Kaffeeauszuges wurde auf 100 cm<sup>3</sup> eingedampft, ammoniakalisch gemacht, aufgeköcht, filtriert und mit ca. 100 cm<sup>3</sup> heissem Wasser nachgewaschen. Die filtrierte Lösung wurde hierauf mit 75 g Kochsalz versetzt, zuerst mit 100 und dann drei Mal mit je 50 cm<sup>3</sup> 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 weitem Versuch ist der auf 200 cm<sup>3</sup> eingedampfte wässrige Auszug, ohne vorherige Ammoniakfällung, direkt mit 75 g Chlor-natrium 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 cm<sup>3</sup> eingedampften Flüssigkeit das Aluminium mit Ammoniak gefällt und filtriert hat, ist das Filtrat einmal mit 100 und drei Mal mit je 50 cm<sup>3</sup> 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 wässrigen 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 wässrigen 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 cm<sup>3</sup> Wasser 15 Minuten unter Rückflusskühler gekocht, mit 70 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> Chloroform, liess einige Zeit stehen und goss hierauf die vollständig klare, hellgelbe Flüssigkeit ab. Aus 125 cm<sup>3</sup> Coffeinelösung, 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.

	Juckenack-Hilger-Wimmer		Abgekürztes Verfahren			
Nr. 55		0,162	0,163	0,154	0,167	0,171
» 56 (natürlicher Kaffee)	1,94	1,93		1,85		1,86
» 57	0,094	0,093			0,121	
» 58		0,247			0,268	

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

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

Zu diesem Behufe kochte man 20 g Kaffee mit 600 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> ein, versetzte mit 11 g Aluminiumhydroxyd, verdampfte *fast* zur Trockne, verrieb mit Sand und schüttelte 10 Minuten mit 150 cm<sup>3</sup> Chloroform. Die abgegossene Chloroformlösung war *braun-gelb*, während die nach einer Vorbehandlung des wässrigen 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 cm<sup>3</sup> eingedampfter Auszug ist statt mit Aluminiumhydroxyd zunächst mit 10 g Magnesia behandelt und weiter eingedampft worden. Da der erhaltene Rückstand äusserst voluminös war, so ver-

wendete man später nur 3 und schliesslich 2,5 g Magnesia. Die mit Aluminiumhydroxyd bzw. Magnesia vermengten Kaffeeauszüge dampfte man *fast* zur Trockne ein, verrieb mit Quarzsand und schüttelte 10 Minuten mit 150 cm<sup>3</sup> Chloroform. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms aus 125 cm<sup>3</sup> Coffeinelösung, fand man in dem Rückstande, durch Stickstoffbestimmung, folgende Coffeinwerte in %.

Tabelle 8.

Nr.	Juckenack-Hilger-Wimmer		Abgekürztes Verfahren			
			11 g Al (OH) <sub>3</sub>	10 g MgO	3 g MgO	2,5 g MgO
59 natürlicher Kaffee	1,94	1,93	1,97	1,95		
60		0,247		0,255		
61		0,162	—	0,167	0,171	—
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 wässrigen 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 Verteilungsmitteln 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 cm<sup>3</sup> Wasser, unter Rückflusskühler zum Sieden, kochte 10 Minuten, kühlte auf Zimmertemperatur ab, füllte auf 420 g und filtrierte. Nachdem man 300 cm<sup>3</sup> Filtrat, entsprechend 15 g Kaffee, auf einem Asbestdrahtnetz auf ca. 50 cm<sup>3</sup> eingedampft hat, versetzte man den Rückstand mit 10 g gefällttem, gepulvertem Calciumkarbonat, dampfte auf dem Wasserbade *fast* zur Trockne ein, verrieb mit Sand und schüttelte mit 150 cm<sup>3</sup> Chloroform.

In gleicher Weise behandelte man die auf 50 cm<sup>3</sup> eingedampften Kaffeeauszüge zwei anderer Kaffeeproben, welche mit einer Mischung von 9,5 g Calciumkarbonat und 0,5 g Calciumhydroxyd bzw. 9,8 g Calciumkarbonat und 0,2 g Calciumhydroxyd vermengt waren. Aus 125 cm<sup>3</sup> der klaren Coffeinelösung 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 cm<sup>3</sup> Chloroform und die Coffeinbestimmung in 125 cm<sup>3</sup> des klaren, hellgelben Auszuges, erfolgte genau so wie oben. Die erhaltenen Coffeinwerte in % zeigt:

Tabelle 9.

Nr.	Juckenack-Hilger-Wimmer 2. Modifikation	Kaffeeauszug 20/400. Eingedampft auf:				
		10 g CaCO <sub>3</sub>	50 cm <sup>3</sup> 9,5 g CaCO <sub>3</sub> + 0,5 g Ca(OH) <sub>2</sub>	9,8 g CaCO <sub>3</sub> + 0,2 g Ca(OH) <sub>2</sub>	10 cm <sup>3</sup>	5 cm <sup>3</sup>
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 Coffeinelösungen hinsichtlich Reinheit noch folgendes zu bemerken.

Die nach der Methode *Juckenack-Hilger-Wimmer* und deren verschiedenen Modifikationen, durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff im Soxhlet gewonnenen Coffeinelösungen 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 Coffeinelösungen, 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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> eingedampft, mit Aluminiumhydroxyd versetzt, weiter eingedampft, mit Sand verrieben, die erhaltenen 2 feuchten Pulver mit je 150 cm<sup>3</sup> Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt und in 125 cm<sup>3</sup> 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.

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

Schliesslich stellte man aus dem Kaffee mit 0,247% Coffein 2 wässrige Auszüge, durch 15 Minuten Kochen von je 20 g Kaffee mit 600 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Aus 125 cm<sup>3</sup> Lösung destillierte man die Lösungsmittel ab und bestimmte im Rückstände 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 wässrige 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 cm<sup>3</sup> Wasser übergossen und das Gesamtgewicht nach Zugabe eines Glasstabes, festgestellt. Sodann wird unter Umrühren und unter Vermeidung des Ueber-schäumens 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 cm<sup>3</sup> 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 wässrige Auszüge durch 15 Minuten Kochen von je 20 g Kaffee mit 500 cm<sup>3</sup> Wasser unter Rückflusskühler, her, füllte bei Zimmertemperatur auf 520 g und filtrierte. 50 cm<sup>3</sup> 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

Tabelle 11.

	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 cm<sup>3</sup> Wasser und Filtrieren des Auszuges erhielt man 360—365 cm<sup>3</sup> Filtrat. 300 cm<sup>3</sup> wurden für die bereits erwähnten Coffeinbestimmungen gebraucht und in 50 cm<sup>3</sup>, entsprechend 2,5 g Kaffee, sind nach Eindampfen und 3-stündigem Trocknen folgende Extraktgehalte ermittelt worden:

Tabelle 12.

	Extrakte in %	
	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 bzw. 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	21,25	20,97	20,89	22,36	20,62	21,21	21,93
Tatlock und Thomson	26,89	27,09	26,67	27,88	25,89	27,12	27,93
Totalextraktion							

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 cm<sup>3</sup> 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.
Auszug 20/400 { Spez. Gewicht . . .	1,0046	1,0049	1,0045	1,0043	1,0047	1,0046	1,0046	1,0044
{ Extrakt aus Tabelle	23,6	25,2	23,2	22,2	24,2	23,6	23,6	22,6
{ Extrakt gewogen . . .	22,60	24,26	21,56	21,00	22,84	22,64	22,16	21,32
Extrakt 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 *Trillich'schen* 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 gemahlten Kaffees werden in einem tarierten Erlenmeyer-Literkolben mit 400 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> betragenden Filtrat verwendet man 50 cm<sup>3</sup> für Bestimmung des wässerigen Extraktes und in 300 cm<sup>3</sup> wird das Coffein bestimmt.

#### I. Bestimmung des wässerigen Extraktes.

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

#### II. Bestimmung des Coffeins.

300 cm<sup>3</sup> 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, be-

stehend aus 98 g gefälltem, pulverisiertem Calciumkarbonat und 2 g pulverisiertem Calciumhydroxyd, zu einer homogenen, 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 cm<sup>3</sup> fassenden Flasche mit 150 cm<sup>3</sup> Chloroform kräftig geschüttelt, kurze Zeit absitzen gelassen und die vollständig klare, hellgelbe Chloroformlösung des Coffeins abgegossen.

125 cm<sup>3</sup> Lösung, entsprechend 12,5 g Kaffee, gibt man in einen 200 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> Wasser und dann 10 cm<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  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 cm<sup>3</sup> 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 weitem 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 cm<sup>3</sup> 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 hierzu 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 cm<sup>3</sup> Chloroformlösung, sodass immer 125 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  Schwefelsäure vorzulegen, beim natürlichen Kaffee wird  $\frac{n}{2}$  Schwefelsäure vorgelegt, oder es wird statt 300 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup>) 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 bzw. 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.



Tabelle 15.

Nr.	Extrakt ‰		Coffein ‰	
	1. Neue Methode	2. Schweizerisches Lebensmittelbuch	3. Neue Methode	4. 2. Modifikation der Methode Juckenack-Hilger-Wimmer
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	—	—	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 <sup>9</sup>	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.

Nr.	Extrakt %		Coffein %		
	Neue Methode	Schweizerisches Lebensmittelb.	Neue Methode	Juckenack-Hilger-Wimmer 2. Modifikation	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 coffeinärmer 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 wässrige 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 wässriger 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 wässrigen 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 Lebensmittelbuchs, 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. *Beitler 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 Zuckering 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. Philippe*<sup>1)</sup> mit der Unterscheidung von gezuckerten und ungezuckerten Weinen beschäftigt. Sie haben nach der Methode von *S. Rothenfusser*<sup>2)</sup> 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

<sup>1)</sup> Mitt., 1, 303 (1910).

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